

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
pour obtenir le titre de
DOCTEUR - INGÉNIEUR

par

Jean - Jacques MASINI

Ingénieur E.N.S.I.C.

SUJET :

SUR LES POSSIBILITES ANALYTIQUES DE LA SPECTROSCOPIE MICRO-ONDE

SOUTENUE LE 29 SEPTEMBRE 1975 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

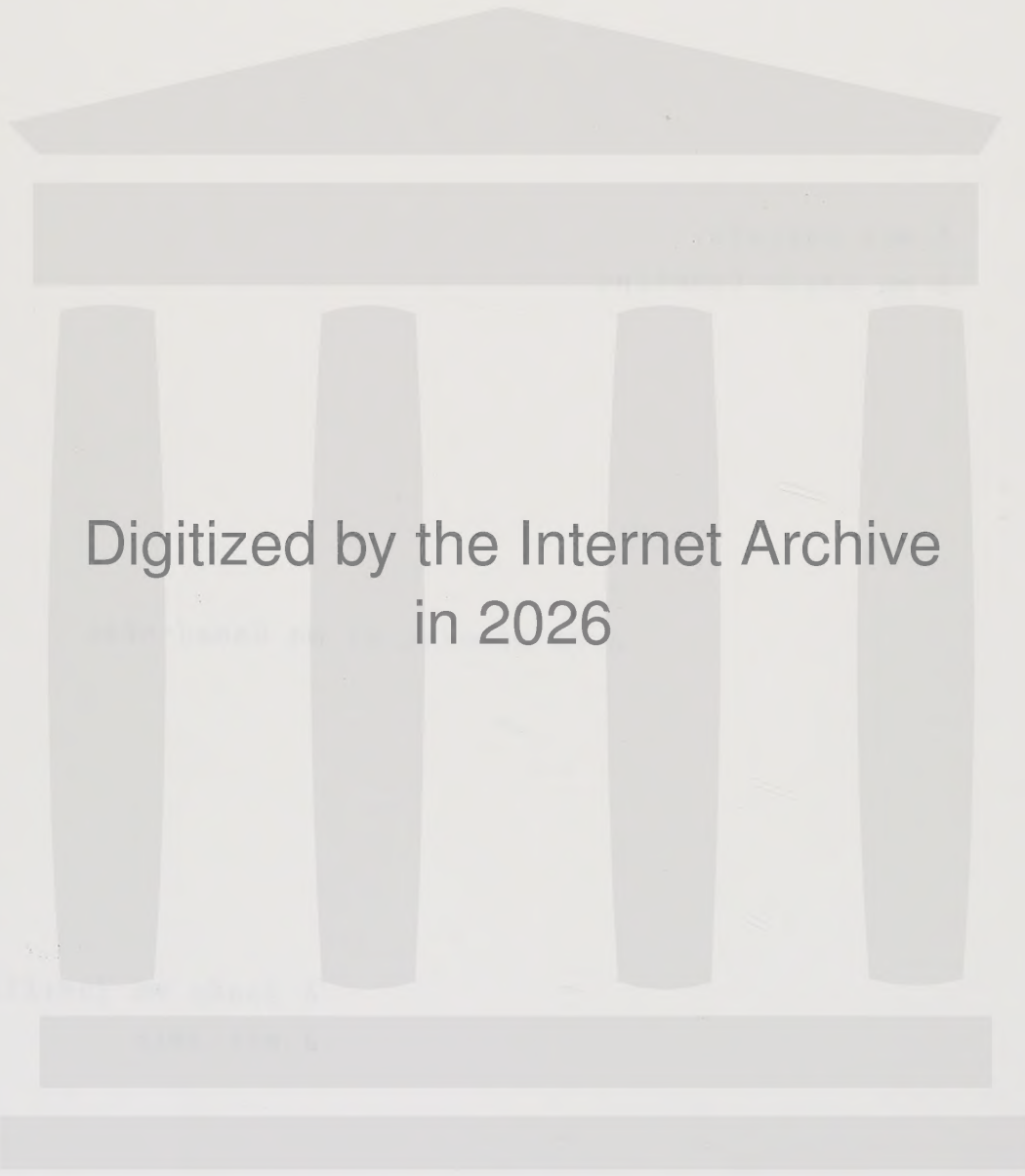
JURY

Président	M.	J. BARRIOL	Membre correspondant de l'Institut
Invités	MM.	C. CLEMENT F.G. GAULT	
Examineurs	MM.	J.L. RIVAIL G. ROUSSY	



A ma femme,

à mon fils Stéphane



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555015_0012

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Nancy I, dans le cadre d'une action coordonnée complémentaire passée avec la Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technique.

Qu'il nous soit permis tout d'abord d'exprimer à Monsieur le Professeur J. BARRIOL notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son Laboratoire, et pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour notre travail. Qu'il soit assuré de notre respectueuse considération.

Monsieur G. ROUSSY, Maître de Recherche, a su nous initier avec compétence à la spectroscopie microonde et aux techniques de la recherche. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre gratitude pour les suggestions, les conseils et les critiques qu'il nous a prodigués, et pour l'aide constante qu'il nous a apportée durant ces recherches.

Nous remercions Messieurs les Professeurs F.G. GAULT, du Laboratoire de Catalyse de Strasbourg, et J.L. RIVAIL, du Laboratoire de Chimie Théorique, ainsi que Monsieur C. CLEMENT, Directeur du département Recherche et Développement des procédés du Laboratoire de recherche SHELL-GRANDCOURONNE, d'avoir bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail.

Nos camarades A. BOUCHY et F. MICHEL ont toujours été pour nous de précieux collaborateurs. Leur aide et leur amitié ont été déterminantes dans la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sympathie et de nos remerciements.

Nous ne saurions oublier les chercheurs du Laboratoire de Catalyse de Strasbourg, et en particulier Messieurs M. LEDOUX et V. MINTSA-EYA. Nous avons pu apprécier leur compétence et leur amitié. Nous les en remercions.

Nos remerciements vont aussi à tous les membres du Laboratoire de Chimie Théorique, dont nous avons partagé les joies et les peines pendant ces deux dernières années. Nous remercions plus particulièrement Messieurs C. DEFFAUX et L. LECLERC, ainsi que Messieurs J.P. SARTEAUX et B. DICHTTEL, qui ont réalisé respectivement les parties mécaniques et électroniques de notre travail.

Madame F. SOMMAVILLA a assuré avec soin et rapidité la dactylographie de ce travail. Nous l'en remercions sincèrement.

Nous remercions enfin la Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technique, ainsi que le Centre de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle et financière qu'ils nous ont apportée.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

1ère Partie : La spectroscopie microonde à modulation par effet Stark

I-1	Description du spectromètre utilisé	6
I-2	Présentation théorique de l'intensité des transitions	12
I-3	Rappels théoriques sur la demi-largeur à mi hauteur des raies d'absorption	19
I-4	Influence de la pression	22
I-5	Influence de la température	26
I-6	Influence de l'appareillage	32
I-7	Mesure des intensités	41
I-8	Projet de publication concernant le générateur Stark réalisé et mis au point au laboratoire	48
	Analyse et interprétation des résultats	60

2ème Partie : Exemple d'application concret de la spectroscopie microonde : échange et isomérisation des butènes sur films de Nickel et de Fer

II-1	Introduction	66
II-2	Description sommaire des expériences catalytiques	70
II-3	Analyse microonde des produits issus des réactions catalytiques	72
	Résultats et conclusions	

3ème Partie : La spectroscopie microonde à modulation par double résonance

Introduction

III-1	La cellule double résonance à deux cavités	85
III-2	Circuit microonde équivalent. Evaluation de ses caractéristiques	97
III-3	Théorie de la double résonance	102
III-4	Influence du circuit sonde	108
III-5	Influence du circuit pompe	120
III-6	Influence des conditions expérimentales	131
III-7	Possibilités analytiques qualitatives et quantitatives du spectromètre à deux cavités	136

	Résultats et commentaires	144
--	---------------------------	-----

CONCLUSIONS GENERALES

I - INTRODUCTION

Le domaine microonde correspond du point de vue de la spectroscopie d'absorption à des transitions entre les niveaux de rotation des molécules. Les spectres de rotation moléculaire s'obtiennent pour des édifices polaires à l'état gazeux sous faible pression, dans des domaines usuels de fréquence s'étendant de 8000 à 40000MHz. Ils sont très riches en raies extrêmement fines (de 0,1 à 1MHz de largeur). L'ensemble des fréquences d'absorption est obtenu par un calcul qui doit se faire nécessairement sur ordinateur, à partir des moments principaux d'inertie de la molécule et des valeurs des composantes du vecteur moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie. Il s'ensuit que deux molécules isomères, ou différentes l'une de l'autre par une substitution isotopique, ont des spectres microondes différents.

Malgré cette spécificité importante, qui va de pair avec une grande résolution expérimentale, la spectroscopie microonde n'a été utilisée qu'à la détermination des paramètres moléculaires. Les possibilités analytiques ont pourtant été entrevues par plusieurs auteurs (*), mais n'ont pas à ce jour été utilisées effectivement.

L'absorption microonde est faible. Le coefficient d'affaiblissement α de la loi de Beer-Lambert qui régit l'atténuation de l'onde en fonction de la distance est de l'ordre de 10^{-5} cm^{-1} pour les transitions les plus intenses. Les spectrographes les plus élémentaires qui comporteraient une source, une cellule et un détecteur indiquant direc-

(*) R.H. HUGHES, Ann. N.Y. Acad. Sci., 55, p.870, (1952)
D.R. LIDE, Advances in analytical Chem. and Instrum.
p. 235/277, (1965)
D.J. MILLEN, Chem. In Britain, 4, p. 202, (1968)

tement la puissance transmise, et par cela la puissance absorbée par le gaz dans la cellule sont trop peu sensibles. La sensibilité peut être grandement accrue en modulant l'absorption du gaz.

Les spectrographes les plus courants utilisent l'effet Stark comme modulation. Ils sont du type Hughes et Wilson.

Une deuxième famille de spectrographe, plus récente, utilise comme modulation la double résonance : On peut moduler l'intensité de la transition observée entre les niveaux 1 et 2 d'un système quantique en modifiant périodiquement la population des niveaux correspondants 1 ou 2. Ceci peut être obtenu par l'irradiation du gaz étudié au moyen d'une énergie microonde supplémentaire appelée pompe, dont la fréquence correspond très exactement à une transition entre un niveau 3 et l'un des niveaux 1 ou 2, la puissance pompe intervenant pour modifier la répartition des populations, qui est régie en son absence par la loi de Maxwell-Boltzman. La transition entre les niveaux 1 et 2 est habituellement appelée "sonde".

Nous nous sommes fixé :

- de préciser les possibilités offertes par un spectromètre microonde à modulation Stark dont dispose le laboratoire, en cherchant les conditions optimales de l'expérience et les influences des différents paramètres le régissant.

- d'appliquer la technique à l'analyse des Butènes pour développer une méthode spécifique de recherche des molécules deutériées en des sites différents. Cette partie du travail devait apporter la preuve que la spectroscopie microonde résoud le problème de l'analyse d'un mélange

de molécules obtenues par catalyse, et apporte une information sur les réactions catalytiques qu'elle seule, à notre connaissance peut apporter.

Parallèlement, nous avons mis au point un spectrographe compact utilisant une technique de modulation par double résonance, et procédé à l'étude des conditions optimales de son fonctionnement. Ce travail nous a conduit à préciser les possibilités analytiques d'un détecteur utilisant deux cavités résonnantes et les avantages que cette configuration apporte en sélectivité et en sensibilité par le fait que la longueur apparente des cellules peut être très grande.

Le déroulement de notre travail a suivi fidèlement ce plan de recherche, qui est aussi celui dont nous avons convenu avec la Direction Générale de la Recherche Scientifique et Technique, dans le cadre d'une action coordonnée. Pour l'exposé de notre travail, nous choisissons de conserver la forme de rédaction recommandée par le même organisme pour les rapports de fin d'étude. Celle-ci prévoit que l'essentiel des résultats scientifiques proprement dits soient rédigés à part et présentés sous la forme d'autant d'annexes séparées que de sujets traités ; ces paragraphes constituent l'essentiel de chaque partie. L'analyse des résultats, leur interprétation et l'exposé des conclusions partielles qui s'en dégagent sont reportés à la fin de chacune d'elles. La synthèse des conclusions nous permet ensuite aisément de dégager les possibilités analytiques générales de la spectroscopie microonde, en les nuancant selon le type de modulation utilisée.

Pour le détail, la première partie de notre exposé portera sur la spectroscopie microonde à modulation par effet Stark. Après une description de l'appareillage utilisé et des rappels théoriques sur la forme et la largeur

des raies d'absorption, nous évaluons l'influence sur le signal de la pression, de la température et de l'appareillage. Au cours de cette partie de notre travail, nous avons réalisé et mis au point un générateur Stark plus spécialement adapté aux problèmes analytiques (demande de brevet déposée par l'ANVAR). Enfin, nous présentons une technique de mesure quantitative et nous justifions notre choix.

Dans la deuxième partie, nous décrivons un exemple concret d'application de ce type de spectroscopie à la catalyse, fait en collaboration avec l'équipe du Professeur F.G. GAULT de Strasbourg. Après un bref rappel du problème posé, nous situons l'apport propre de la spectroscopie microonde, et nous rapportons les principaux résultats qu'elle a permis d'obtenir.

La troisième partie est consacrée à la spectroscopie à modulation par double résonance. Nous décrivons le spectromètre à cavités que nous utilisons en présentant ses originalités. Nous précisons une méthode permettant d'évaluer ses caractéristiques physiques. Après un rappel théorique sur la forme des raies observées, nous considérons l'influence des circuits pompe et sonde, et des conditions expérimentales (choix de la transition pompe, de la température, et de la pression totale de l'échantillon à analyser). Enfin nous étendons à la double résonance les possibilités de la technique de dosage présentée dans la première partie.

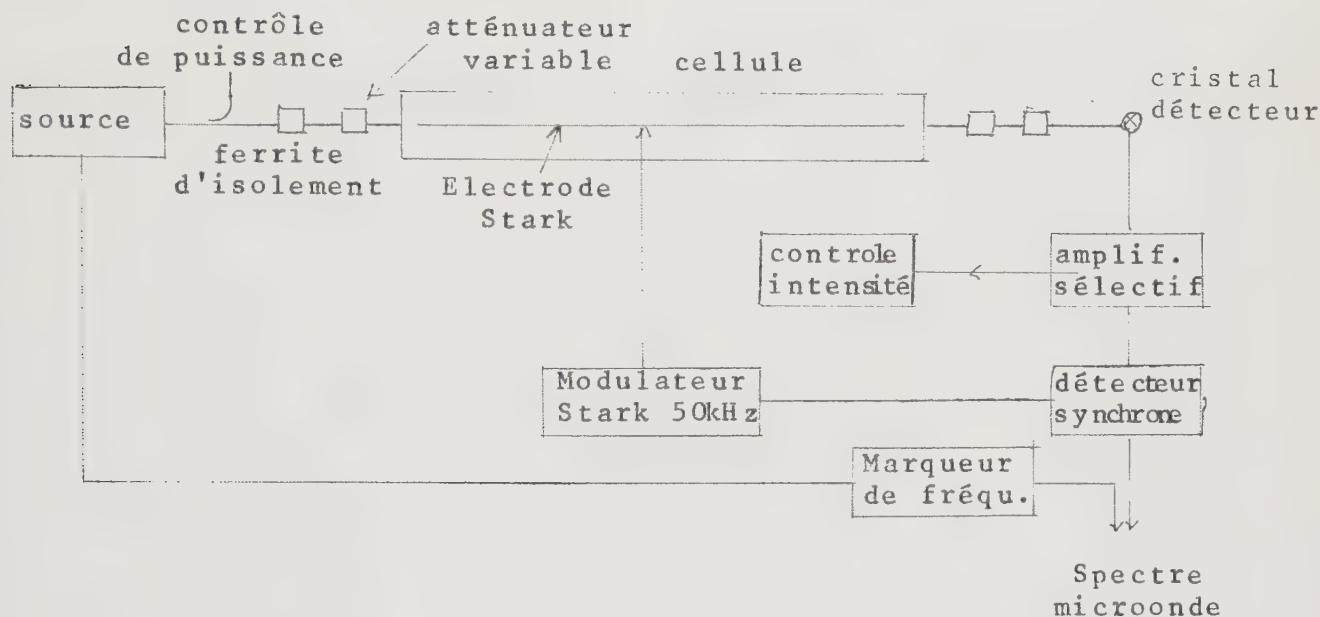
PREMIERE PARTIE

PREMIERE PARTIE

LA SPECTROSCOPIE MICROONDE A MODULATION PAR EFFET STARK

I-1 DESCRIPTION DU SPECTROMETRE MICROONDE A MODULATION PAR EFFET STARK UTILISE

Nous avons utilisé le spectromètre Stark en service au laboratoire, dont la disposition générale est décrite sur la figure ci-dessous :

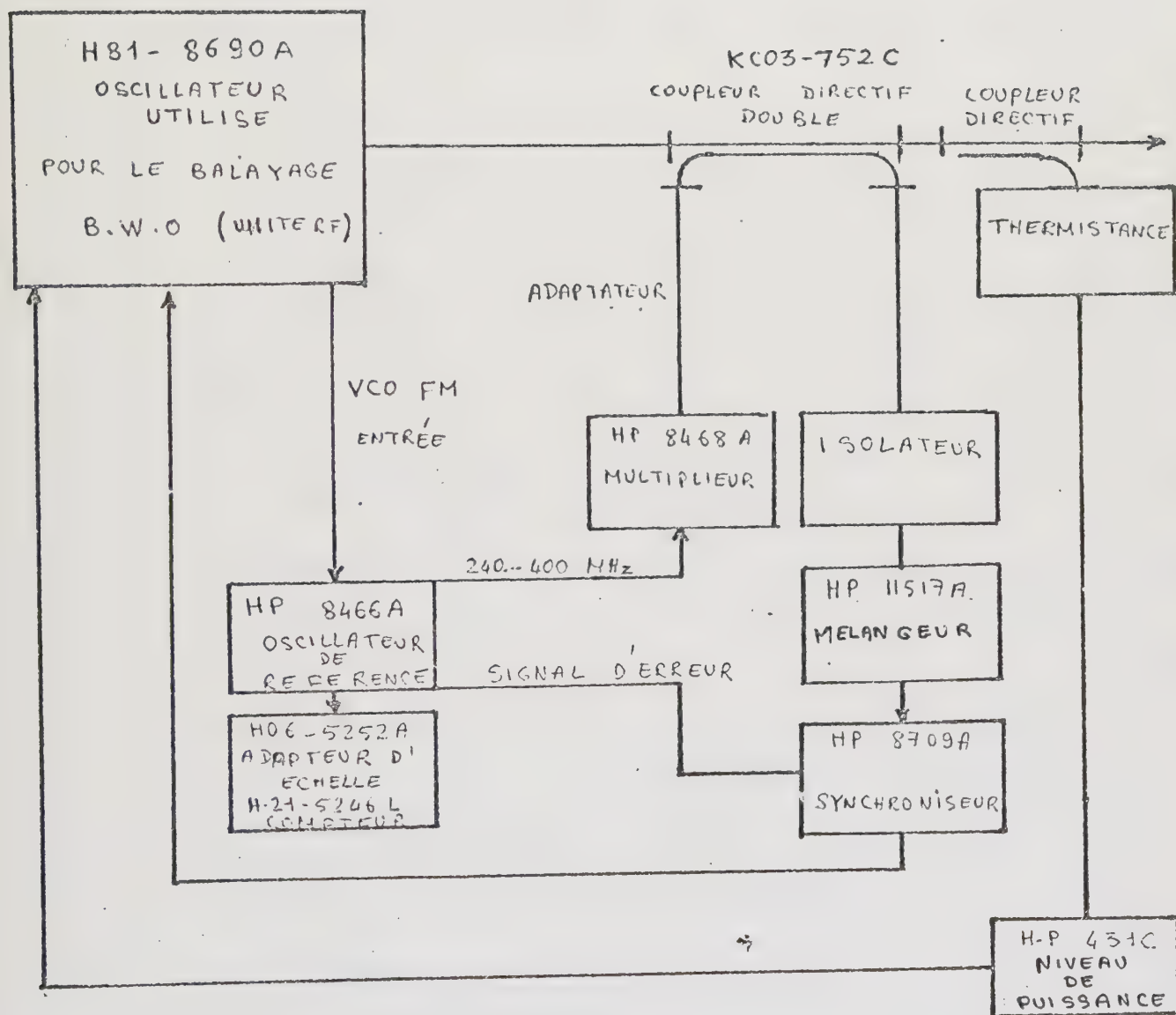


a - La cellule est constituée par un guide d'onde rectangulaire de 6m de long et de section intérieure 47,4×10,05 mm (double X) ; l'électrode Stark est isolée du guide par deux languettes de téflon. Elle est équipée également d'un système de refroidissement permettant d'atteindre une température de -80°C (ultra kryostat LAUDA R080).

b - Modulateur Stark

Nous avons utilisé dans un premier temps un modulateur Stark (*) fournissant des signaux carrés d'amplitude variable de 0 à 300V, travaillant à une fréquence

(*) SARTEAUX J.P., Thèse Ing. CNAM, Nancy (1972)



Description de la source microonde utilisée

de 50kHz, et équipé d'une polarisation continue de 0 à 3000V. Néanmoins, il est apparu rapidement que ce type d'appareil n'était pas adapté aux problèmes analytiques (voir paragraphe I-6).

Nous avons donc mis au point et construit au laboratoire un générateur Stark original (*), ayant pour caractéristiques :

- la forme des signaux n'est plus carrée, mais demi-onde
- une fréquence de modulation de 50kHz
- un maximum d'amplitude de tension de 3000V
(ce qui permet d'obtenir dans notre cellule des champs de l'ordre de 6000V/cm)

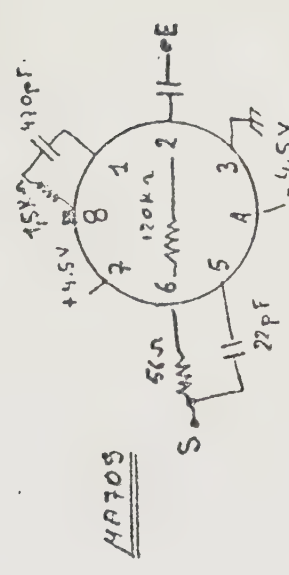
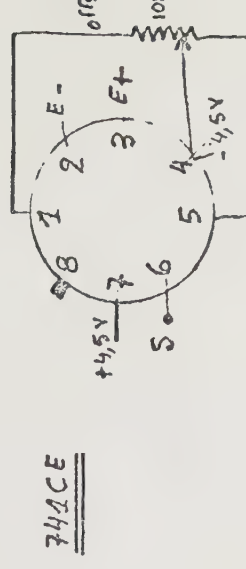
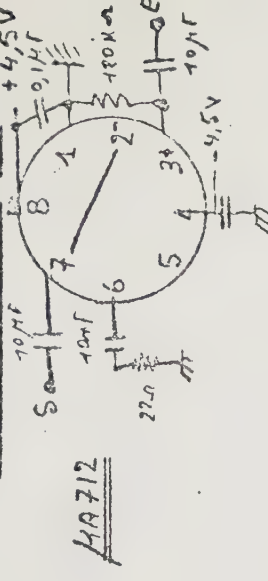
Les schémas électroniques des différents organes entrant dans sa construction sont donnés dans la publication rapportée au paragraphe I-8.

- c - Le préamplificateur sélectif a été élaboré et construit au Laboratoire (**)(voir schéma page 9)
- d - Les détecteurs sont de marque Philips, Narda ou de Mornay utilisant, suivant les fréquences des cristaux Sylvania 1N23, 1N78, 1N26, 1N53.
- e - La source hyperfréquence est une source automatique Hewlett-Packard E40 8400B stabilisée en fréquence, permettant des balayages continus dans un domaine de fréquence allant de 8GHz à 40GHz, et dont la disposition générale est décrite sur la figure page 7
- f - Un marqueur automatique de fréquence mis au point au Laboratoire (**) permet de repérer la fréquence des transitions directement sur les spectres d'enregistrement.
- g - Le système de pompage et d'introduction des gaz est décrit sur la figure page 10.

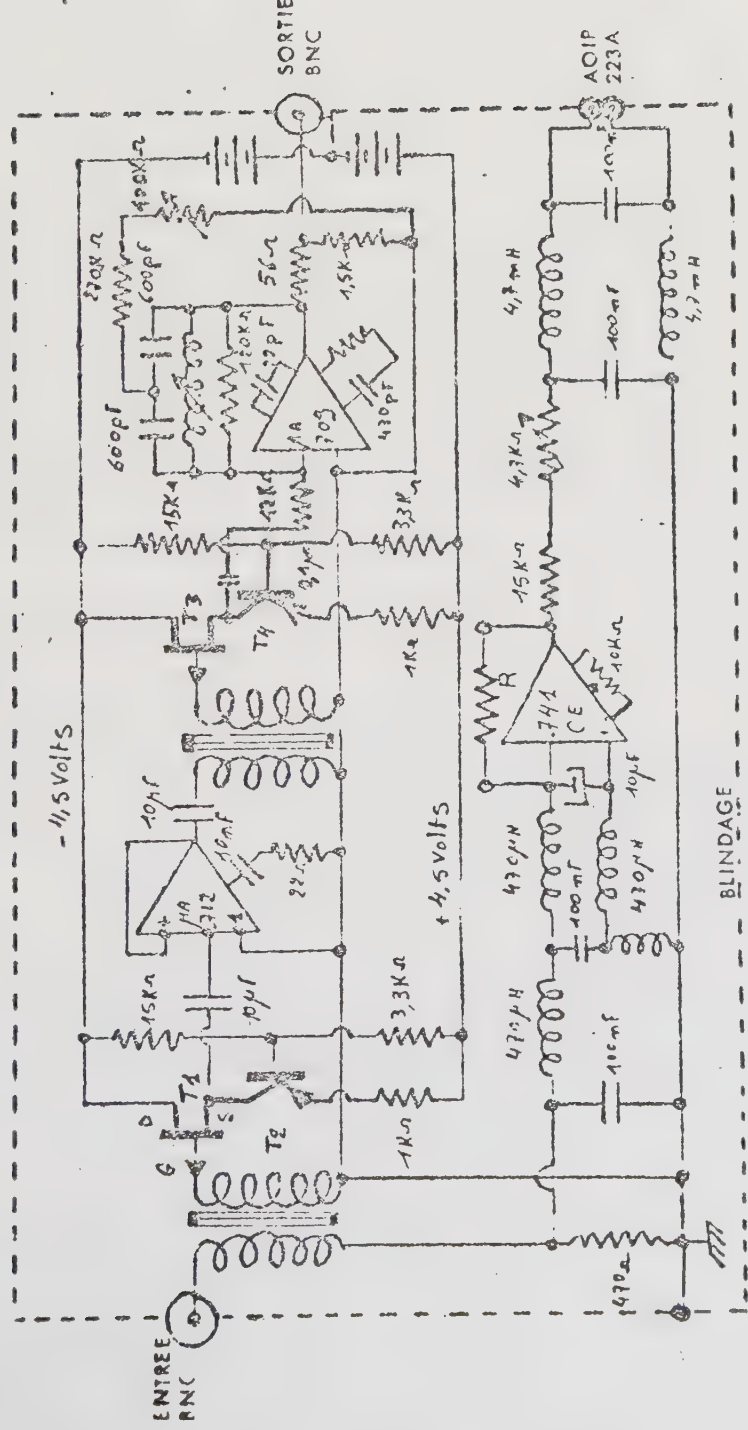
(*) Demande de brevet français déposé par ANVAR le 25.6.1975
n° 75.19958

(**) SARTEAUX J.P., Thèse Nancy (1972)

Brochages vue de dessous
des circuits intégrés



Transformateurs SERPE, ref: H8805
HA712-HA709 (Fairchild)
741CE ou 6940 (Amelco)
T4 = FET 2N2500
T3 = FET 2N3870
T2, T4: BC244

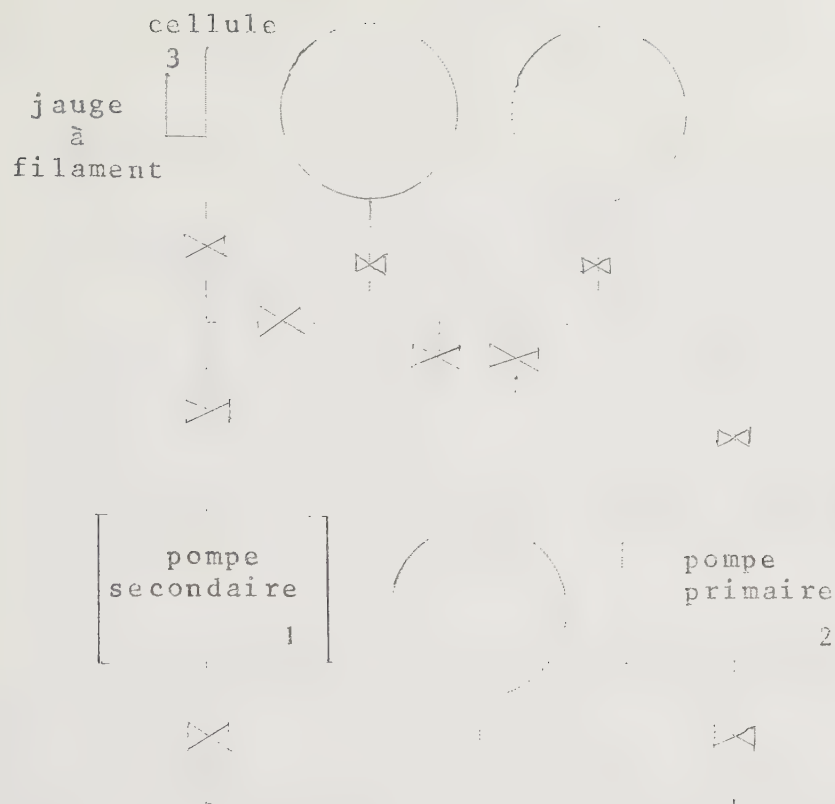


Préamplificateur 50KHz

3ème version

GAIN	R
0.1	18KΩ + 220Ω
0.5	10KΩ
1	18KΩ + 18KΩ
5	100KΩ
10	180KΩ + 27KΩ
50	1MΩ

Schémas extraits de la thèse de SARTEAUX



Systeme de vide et d'introduction des gaz

- 1 - Pompe à diffusion de mercure
- 2 - Pompe primaire à palette monoëtagée
- 3 - Jauge à filament L.K.B. permettant des mesures directes de pression comprises entre 0,1 et 100mT

Tout le bâti décrit ci-dessus est en verre. Les échantillons gazeux sont introduits au moyen de rôdages mâles isolés du bâti par un robinet à graisse, et pouvant s'adapter à des porte-échantillons de verre.

h - Station de stockage de mélange gazeux

Nous avons réalisé une station de stockage de mélange gazeux, afin de pouvoir travailler pendant toute la durée de nos expériences sur les mêmes mélanges, avec une composition bien définie. Cette station se compose de 8 ballons de verre de 3ℓ chacun, reliés entre eux par un système de canalisation. Une jauge à filament permet le contrôle des pressions.

Les mélanges gazeux de Butène-1 et de cis Butène-2 sont préparés avec des produits Air Liquide -(pureté 99%). Une composition grossière est obtenue par la repérage des pressions des quantités de produits introduits. Un dosage plus fin a été effectué par spectroscopie microonde à partir de la méthode de mesure des aires (voir paragraphe I-7). Les compositions sont rapportées dans le tableau ci-dessous :

n° mélange	* % Butène 1	% cis Butène 2	** % Butène 1	% cis Butène 2
1	4	96	4	96
2	11.5	88.5	11.2	88.8
3	14	86	14.8	85.2
4	73	27	71	29
5	96.5	3.5	96.8	3.2
6	90.3	9.7	88.8	11.2
7	100	0		
8	0	100		

* compositions obtenues par utilisation des abaques données dans le paragraphe I-7.

** compositions obtenues par comparaison directe des aires

I-2 PRESENTATION THEORIQUE DE L'INTENSITE DES TRANSITIONS OBSERVEES EN SPECTROSCOPIE MICROONDE A MODULATION PAR EFFET STARK (étude bibliographique)

1. Expression générale.

La tension V apparaissant aux bornes du cristal détecteur et la puissance microonde P_0 sont liées par :

$$V = k_1 P_0^m$$

où k_1 est une constante caractéristique du cristal

m est un exposant variant de la valeur 1, pour des puissances microondes de l'ordre du microwatt, à 0,5 pour celle du milliwatt. Il peut être considéré comme constant sur des domaines de puissance assez grands

S le signal correspondant à l'absorption traduit, pour les appareils à modulation, une variation de la tension détectée.

$$S = \Delta V = m k_1 P_0^{m-1} \Delta P = m k_2 I_0^{m-1} \Delta I$$

où I_0 est l'intensité microonde incidente.

La variation d'intensité se calcule au moyen de la loi de Beer, en introduisant le coefficient d'atténuation α classique à toute spectroscopie. On a :

$$I = I_0 \exp |-(\alpha_0 + \alpha_g) L_e|$$

Le terme $I_0 \exp |-\alpha_0 L_e|$ correspond aux pertes de la cellule tandis que celui $I_0 \exp |-\alpha_g L_e|$ correspond à l'absorption du gaz.

L_e est la longueur effective de la cellule compte tenu du mode de propagation de l'énergie microonde.

$$L_e = L \frac{\lambda_g}{\lambda_o}$$

$$\frac{1}{\lambda_o^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2}$$

avec L longueur physique de la cellule

λ_g longueur d'onde dans le gaz

λ_o longueur d'onde dans le vide

λ_c longueur d'onde de coupure du mode considéré

Mais seule l'absorption du gaz est modulée. De sorte que :

$$I = I_{\text{total}} - I_{\text{cellule}}$$

soit
$$I = I_o \left| \exp(-\alpha_o L_e) \cdot (1 - \exp(-\alpha_g L_e)) \right|$$

Enfin, α_g étant très faible, le signal détecté se met sous la forme :

$$S = mk I_c^m \left| \exp(-\alpha_o L_e) L_c \alpha_g \right|$$

2. Expression du coefficient d'atténuation.

Le coefficient d'absorption linéique α_g s'obtient à partir des coefficients de transition d'Einstein, en supposant que l'énergie correspondant à la transition est très inférieure à kT et que l'équilibre des populations des différents niveaux quantiques n'est

pas perturbé par l'énergie microonde.

$$\alpha_g = \frac{8\pi^3 \nu^2 N}{3ckT} \left(\frac{m}{\mu/n} \right)^2 \cdot S(\nu, \nu_0)$$

Dans cette expression, m et n spécifient respectivement les niveaux inférieur et supérieur entre lesquels se fait l'absorption

où c est la vitesse de la lumière dans le vide

k est la constante de Boltzmann

T est la température absolue à laquelle se fait l'absorption

$S(\nu, \nu_0)$ est la fonction décrivant la forme du pic d'absorption

On admet (*) (**) que :

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right) \left| \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} + \frac{\Delta\nu}{(\nu + \nu_0)^2 + \Delta\nu^2} \right|$$

ou
$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$$

τ étant le temps moyen de collision

ν_0 est la fréquence de l'absorption (ou fréquence de résonance)

Dans les conditions expérimentales propres à la spectroscopie microonde, $\Delta\nu$ est très inférieur à la fréquence de résonance et les transitions ont une forme lorentzienne.

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}$$

$\Delta\nu$ est dans ce cas la demi-largeur à mi-hauteur du pic d'absorption

(*) R. KARPLUS, J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 73, 1020, (1948)
 (**) J.H. Van VLECK, V.F. WEISKOPF, *Revs. Mod. Phys.*, 17, p.227, (1945)

A la résonance $S(\nu, \nu_0)_{(\nu = \nu_c)} = S_{\max} = \frac{1}{\pi \Delta \nu}$

et $S(\nu, \nu_0)$ prend la forme

$$S(\nu, \nu_0) = S_{\max} \frac{\Delta \nu^2}{\Delta \nu^2 + (\nu - \nu_c)^2}$$

N_m est la population du niveau quantique inférieur engagé dans l'absorption tandis que le terme $(m/\mu/n)$ est l'élément de matrice associé au moment dipolaire. Leurs expressions, obtenues par un calcul classique, dépendent du type de rotation considéré. Elles conduisent à l'expression générale suivante du coefficient d'atténuation :

$$\alpha_g = \frac{8\pi^3 \nu^2 N}{3ckT} \frac{(2J+1)\sigma g_I g_k \exp(-E_r/kT)}{Q_r} (m/\mu/n)^2$$

où

- g_I est le facteur de poids statistique de dégénérescence
- g_k est le facteur de dégénérescence associé au nombre quantique k
- E_r est l'énergie de rotation du niveau quantique inférieur engagé dans la transition
- σ est un facteur traduisant la symétrie de la molécule
- Q_r fonction de partition de rotation
- N nombre de molécules absorbant la radiation par cm^3

Le tableau suivant résume les différentes expressions de ces facteurs dans le cas d'une transition intervenant entre les niveaux supérieur et inférieur définis par les nombres quantiques respectifs J et J'

$$J' = J + \Delta J$$

type de rotateur	ΔJ	linéaire	symétrique	asymétrique
g_K		1	1 si $K = 0$ 2 si $K \neq 0$	1
g_I		1	dépendent des propriétés de symétrie de la molécule et de la transition considérée	
6		1	si la molécule ne possède aucune symétrie $6 = 1 \quad g_I = 1$	
E_r		$hBJ(J+1)$	$h BJ(J+1) + (A+B)C^2 $	E_J, τ
Q_r		kT/hB	$\left(\frac{\pi}{BA} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \right)^{1/2}$	$\left(\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \right)^{1/2}$
	-1	$\mu^2 \frac{(J+1)}{2J+3}$	$\mu^2 \frac{ (J+1)^2 - K^2 }{(J+1)(2J+1)}$	
$(m/\mu_x/n)$	0		$\mu^2 \frac{K^2}{J(J+1)}$	$\mu_x^2 \frac{\lambda_{m,n}(K)}{2J+1}$
	+1	$\mu^2 \frac{(J+1)}{2J+1}$	$\mu^2 \frac{(J^2 - K^2)}{J(2J+1)}$	

où A,B,C sont les constantes de rotation du rotateur considéré
 $\lambda_{m,n}(K)$ est le facteur d'intensité réduite (*) qui dépend des
niveaux quantiques inférieur et supérieur entre lesquels se fait
la transition et du paramètre d'asymétrie K valant :

$$K = \frac{2B-A-C}{A-C}$$

(*) P.C.CROSS, R.M.HAINER, C.W. KING, J.Chem.Phys., 12, 210, (1944)

Ces différents paramètres étant fixés, on peut maintenant obtenir l'expression générale correspondant à l'absorption d'un rotateur asymétrique entre des niveaux (J, K^-, K^+) et $(J', K^{-'}, K^{+'})$ de rotation du niveau fondamental de vibration :

$$S = S_0 I^m \exp[-\alpha_0 L_e] L_e 6 g_I N 8 \pi^{3/2} \mu_X^2 \lambda_X (J, K^-, K^+, J', K^{-'}, K^{+'})$$

$$\frac{\frac{1}{2}(1 - \exp[-\hbar \omega_i / kT]) g^I \exp[-E_r / kT] \Delta \nu}{3C(kT)^{5/2} (ABC)^{-1/2} |(\nu - \nu_0)^2 + \Delta \nu^2|} \nu^2$$

Des expressions similaires peuvent être obtenues pour les autres types de rotateur.

3. Rapport signal sur bruit.

Le rapport signal sur bruit traduit la sensibilité effective du spectrographe. C'est le rapport de l'intensité du signal mesuré sur celle du bruit efficace correspondant aux conditions de mesure.

La variation d'intensité correspondant à une absorption microonde est liée à la puissance microonde absorbée par l'expression (voir paragraphe précédent)

$$\Delta P = P_0 L_e \alpha_g \exp[-\alpha_0 L_e]$$

La puissance de bruit efficace d'un spectromètre à modulation par effet Stark vaut (*) :

$$P' = (4 P_0 F k T \Delta f)^{1/2}$$

(*) W. GORDY, W.V. SMITH, R.F. TRUNBARULO, *Microwave Spectroscopy*, p.62
John Wiley (1953)

F est la figure de bruit du spectromètre ; elle s'exprime par (*):

$$F = \frac{F'}{G} + \frac{s+c/f}{kT} P_o \exp(-\alpha_o L_e)$$

où :

G est le gain de conversion du cristal

s est une caractéristique de la source (de l'ordre de 10^{-16} s)

c est une caractéristique de l'amplificateur (de l'ordre de 10^{-10})

F' est la figure de bruit de l'amplificateur

f est la fréquence de modulation

Δf est la bande passante effective du circuit de mesure

Le rapport signal sur bruit d'un spectromètre à modulation par effet Stark vaut donc :

$$(S/N) = \alpha_g L_e P_o \exp(-\alpha_o L_e)^{1/2} (F kT \Delta f)^{-1/2}$$

(*)

J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TREIMANN, T. TORING,
Zeit.Angew.Phys., 31b, 865, (1971)

I-3 RAPPELS THEORIQUES SUR LA DEMI-LARGEUR A MI-HAUTEUR DES RAIES D'ABSORPTION MICROONDES

La largeur des transisions résulte principalement de cinq effets dont les largeurs élémentaires (s'ils étaient pris séparément) s'ajoutent en valeur quadratique.

$$\Delta\nu_{\text{observé}} = (\Delta\nu_N^2 + \Delta\nu_D^2 + \Delta\nu_{CM}^2 + \Delta\nu_{CP}^2 + \Delta\nu_{\text{mod}}^2)^{1/2}$$

1) $\Delta\nu_N$ est la largeur de raie naturelle, due à l'action de la radiation sur la molécule :

$$\Delta\nu_N = \frac{32\pi^3\nu^2}{3hc^3} |\mu|^2$$

Ce terme est toujours inférieur au Hz dans les cas qui nous intéressent. Il est parfaitement négligeable.

2) $\Delta\nu_D$ résulte de l'effet Doppler qui apparaît quand une molécule se déplace parallèlement à la direction de propagation qu'elle absorbe. Il se traduit par un très faible déplacement de la fréquence de résonance et par un élargissement de la raie d'absorption de la forme :

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu}{c} (2kN_0 \text{ Log } 2 \frac{T}{M})^{1/2}$$

où ν est la fréquence de résonance d'absorption sans effet Doppler

c est la vitesse de la lumière

k est la constante de Boltzmann

N_0 est le nombre d'Avogadro

T est la température du mélange gazeux absorbant la radiation

M est la masse moléculaire de la molécule absorbante.

Ce terme est en général de l'ordre du KHz.

3) $\Delta\nu_{CP}$ est le terme dû aux collisions avec les parois de la cellule.

Dans une cellule de petite dimension, un élargissement du pic d'absorption a pour origine les collisions des molécules avec les parois. Pour un guide rectangulaire (*)

$$\Delta\nu_{CP} = 5 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \right) \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

où :

$\Delta\nu$ est exprimé en KHz

a, b, c , sont les dimensions du guide exprimées en cm

T et M ont la même signification que précédemment.

Ce terme d'élargissement est assez important dans les guides d'onde rectangulaires habituellement utilisés (de l'ordre du KHz)

4) $\Delta\nu_{CM}$ est le terme dû aux collisions intermoléculaires. Il est en général le terme prépondérant d'élargissement, surtout pour des pressions supérieures à 100 mT. Pour un mélange gazeux à n constituants, il vaut (**):

$$\Delta\nu_{CM} = \left(\sum_{j=1}^n k_{ij} x_j \right) P = \sum_{j=1}^n k_{ij} P_j$$

(*) R.H. JOHNSON, M.W.P. STRANDBERG, *Phys. Rev.*, **86**, 811, (1952)
 (**) R.H. HUGHES, *Ann. NY., Acad. Sci.*, **55**, 872, (1952)

i est l'indice correspondant à la molécule absorbant la radiation, l'ensemble des x_j sont les titres molaires et l'ensemble des P_j sont les pressions partielles des différents constituants du mélange.

Nous retiendrons essentiellement que $\Delta\nu_{CM}$

- est une fonction linéaire de la pression totale
- varie avec la teneur du mélange

5) Enfin, $\Delta\nu_{mod}$ est dû à la modulation. Pour le détecteur tout se passe comme si le signal d'absorption était modulé en amplitude, à la fréquence de modulation Stark ν_m . Cela se traduit sur la largeur des raies observées par un élargissement égal à la fréquence de modulation (*)

$$\Delta\nu_{mod} = \nu_m$$

(*) C.H. TOWNES, F.R. MERITT, *Phys.Rev.*, 72, 1266, (1947)

I-4 INFLUENCE DE LA PRESSION

Les effets de la pression sont étudiés sur des mélanges de butène-1 et de cis butène-2, à température et à puissance micro-onde constantes (-70°C et $300\mu\text{W}$). Pour chaque valeur de la pression, relevée au moyen d'une jauge de Pirani, on mesure l'amplitude du signal à la résonance, S_m , et la demi largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ du pic d'absorption. L'évolution de ces deux paramètres est rapportée sur les figures pages 24 et 25).

L'amplitude du signal à la résonance est liée à la pression par l'expression (voir paragraphe I-2)

$$S_m = S_o \frac{P}{\Delta\nu}$$

Son évolution dépend directement de celle de $\Delta\nu$ (voir paragraphe I-3)

On peut distinguer deux zones. Aux pressions élevées, il y a prépondérance des chocs moléculaires. $\Delta\nu$ est proportionnel à la pression, et l'amplitude du signal demeure constante. Pour le butène-1, le cis butène-2 et leurs mélanges, elle est obtenue pour des pressions supérieures à 30, 100 millitorrs.

Lorsque l'on baisse la pression, l'influence du terme de collision diminue progressivement ; $\Delta\nu$ devient peu à peu indépendant de la pression et, de ce fait, l'amplitude du signal à la résonance décroît, d'abord lentement puis linéairement en fonction de la pression.

Ainsi, on constate que le signal d'absorption est maximum lorsque l'influence du terme de collision est prépondérante. Le

domaine de pression correspondant est d'autant plus élevé que la molécule étudiée est moins polaire et que les autres termes d'élargissement sont importants. Il faudra donc s'efforcer de diminuer ces derniers, soit par les conditions expérimentales (abaissement de la température), soit en augmentant, quand c'est possible, les dimensions de la cellule (collisions avec les parois) : car il n'est pas toujours possible d'augmenter la pression à cause de la condensation. D'autre part, une pression trop élevée abaisse la résolution de la méthode et limite l'application de champs Stark intenses (la tension de claquage entre deux électrodes séparées par une distance d entre lesquelles évolue un gaz à la pression p décroît rapidement avec le produit $p \times d$ (*))

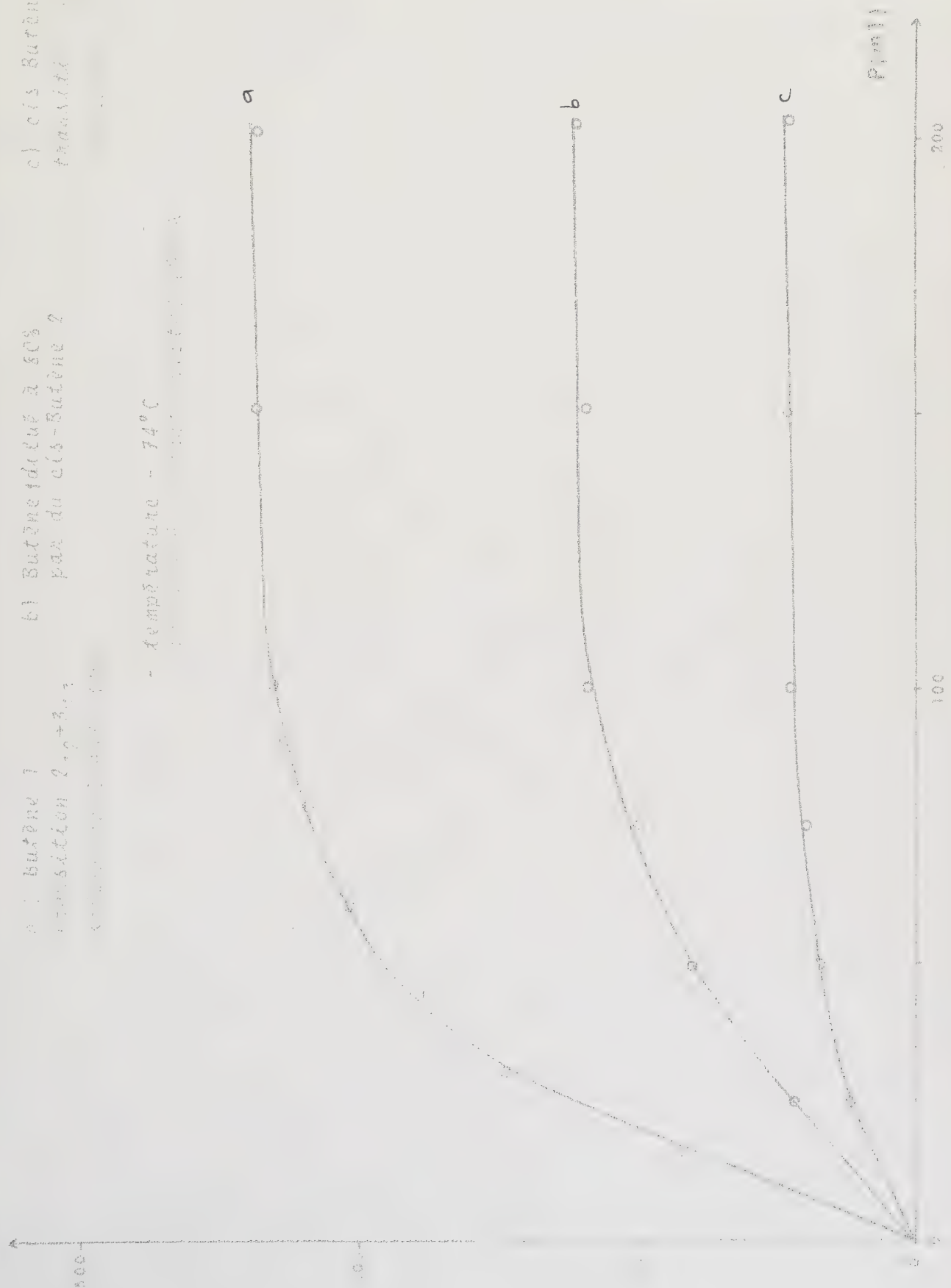
(*)

A. Von HIPPEL, *Molecular Science and Molecular Engineering*
The Technology press of MIT, Wiley

Évolution de la hauteur du signal à la résonance en fonction de la pression

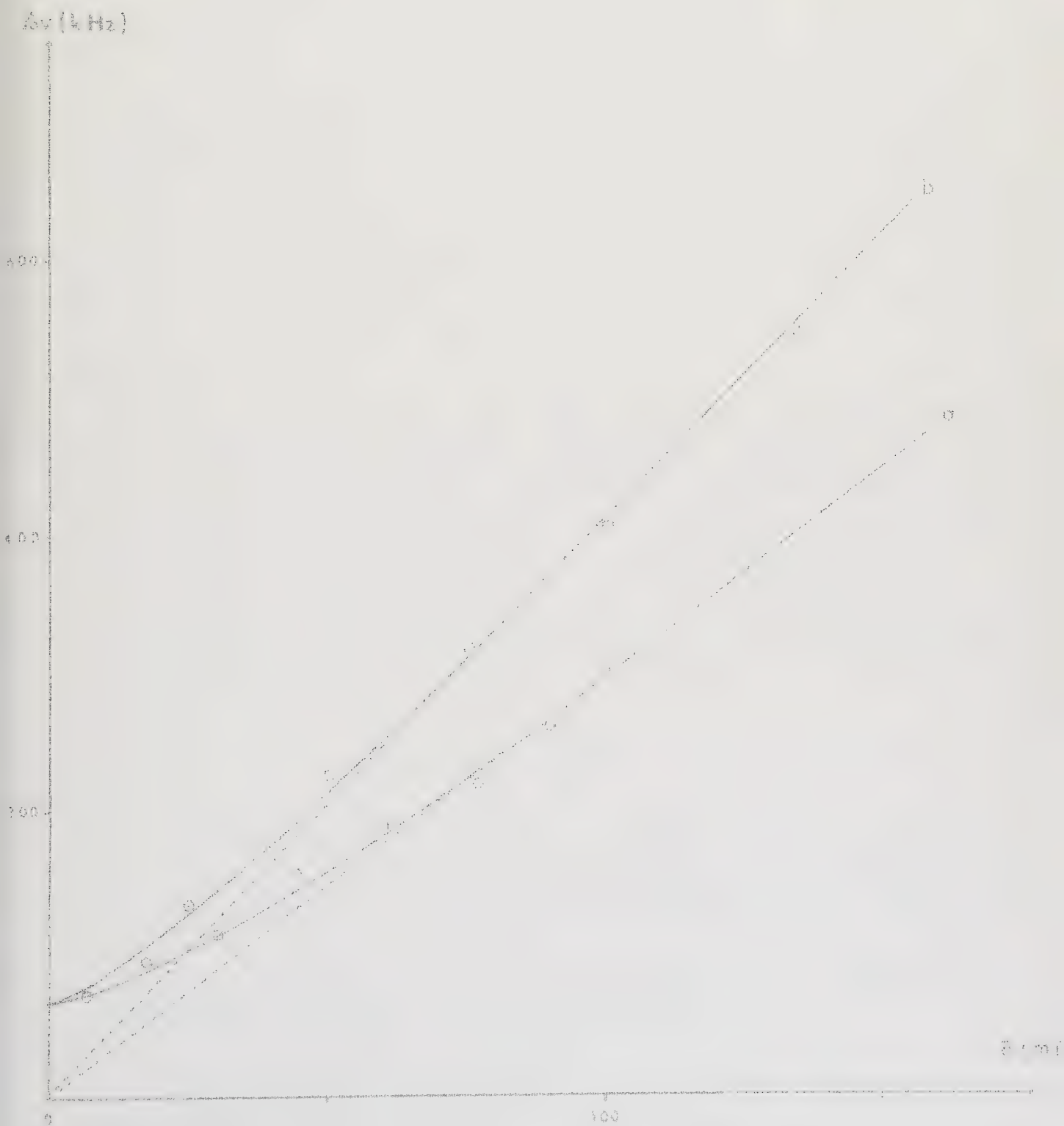
a) Butène 1	b) Butène + diéyle à 50%	c) cis Butène 2
composition 2,0+3,0	par du cis-Butène 2	transiti

- température - 74°C



Evolution de la demi-largeur $\Delta\nu$ en MHz de la raie d'absorption avec la pression

a. Bulbe en verre, $\lambda = 632.8$ nm, $\nu = 1500$ cm⁻¹, $\nu_0 = 1500$ cm⁻¹
 b. Bulbe en verre, $\lambda = 632.8$ nm, $\nu = 1500$ cm⁻¹, $\nu_0 = 1500$ cm⁻¹



I-5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'intensité des transitions pour un rotateur asymétrique est liée à la température par l'expression du paragraphe I-2.

Si l'on exclut l'influence des facteurs :

$$\prod_j \left[1 - \exp(h\omega_j/kT) \right] \quad (')$$

et $\exp(-E_r/kT) \quad (')$

que l'on peut calculer et dont nous donnons les valeurs page 27 pour les molécules considérées, la discussion de l'effet de température se réduit à celle de l'évolution de la demi-largeur à mi-hauteur du pic d'absorption, $\Delta\nu$, et en particulier du terme d'élargissement dû aux chocs moléculaires en nous plaçant dans les conditions optimales de pression précisées au paragraphe I-4. Ce terme est mesuré directement d'une part ou est atteint indirectement par la mesure indépendante de la hauteur du pic corrigé des facteurs (') et ('), soit S_c .

Ces deux déterminations conduisent au même résultat :

- la largeur des transitions est indépendante de la température entre 25°C et - 80°C, pour une quantité de molécules absorbant la radiation, et une puissance microonde constante (figure p.28

- le logarithme du terme S_c est une fonction linéaire de la température, de pente - 5/2 (figure page 29).

Dans toutes ces expériences, les valeurs de la température prises pour les abscisses sont légèrement corrigées pour tenir

a) Energies de vibration (cm^{-1}) utilisées pour le calcul des fonctions de partition.

Butène-1	95	237	287	437
Cis Butène-2	102	141	290	390

b) Fonctions de partition de vibration.

T°C	20	10	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80
ne-1	0.135	0.147	0.160	0.175	0.190	0.208	0.227	0.248	0.271	0.296	0.32
Butène-2	0.127	0.137	0.148	0.161	0.174	0.189	0.206	0.224	0.243	0.265	0.28

c) Courbes d'équilibres liquides-vapeur : Butène-1

T°C	-6,3	-21,7	-36,2	-48,9	-57,2	-63,4	-73,0	-81,6
P_s mmHg	760	400	200	100	60	40	20	10

Cis Butène-2

T°C	-3,7	-1,2	-26,8	-39,8	-48,4	-54,7	-64,6	-73,4
P_s mmHg	760	400	200	100	60	40	20	10

d) Résultats expérimentaux.

Molécules étudiées	Type de transition	Mesure indirecte pente de $\log S_c$ en fonction de $\log T$	Mesure directe pente de Δv en fonction de T
Butène-1	$2_{11}^{-3}12$ (μ_a)	$2,40 \pm 0,1$ $2,51 \pm 0,1$ $2,83 \pm 0,15$	≈ 0
Cis Butène-2	$5_{05}^{-5}14$ (μ_b)	$2,62 \pm 0,1$	≈ 0

Evaluation directe de l'évolution de la densité de la population à mi-hauteur des pics d'absorption
 en fonction de la température

a) Butane 1

Isomérisation 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100

b) Butane 2

Isomérisation 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100

$\Delta \nu(k) / \text{cm}^{-1}$

0
100

0

10

20

30

40

50

60

70

80

90

100

110

120

130

140

0

50

100

150

200

250

260

Contribution individuelle de la décomposition de la fonction de répartition

La dérivée de la fonction de répartition est la fonction de densité



La dérivée de la fonction de répartition est la fonction de densité



compte du fait que la cellule et le bain cryogénique du système de refroidissement sont légèrement différents.

$$T_{\text{réel}} = T_{\text{bain cryog.}} + k_1(T_{\text{ambiant}} - T_{\text{bain cryog.}})$$

Le facteur $\exp(-E_r/kT)$ est toujours voisin de l'unité.

On constate que, de façon générale, la largeur à demi-hauteur vaut :

$$\Delta\nu = k_p T^{-1}$$

et le signal d'absorption à la résonance d'un rotateur asymétrique évolue en fonction de la température selon l'expression :

$$S = S_0^T \{ (1 - \exp[-h\nu_j]) \exp[-E_r/kT] T^{-3/2} N_p^{-1} \}$$

Cette formule décrit le gain de sensibilité lorsqu'on baisse la température. Trois facteurs limitatifs apparaissent alors. Ce sont

a) le phénomène d'adsorption sur les parois de la cellule, qui est favorisé par un abaissement de température. Il peut devenir prépondérant pour certaines molécules. Le cas a été observé pour le toluène.

b) le phénomène de condensation dont il faut tenir compte pour conserver une pression compatible avec la zone optimale de pression mise en évidence dans le chapitre I-4. Il risque de plus de modifier la composition des mélanges gazeux étudiés (condensation sélective)

c) le facteur $\exp(-E_r/kT)$, qui peut devenir prépondérant pour des transitions affectant des niveaux de haute énergie.

Dans le cas des butènes, aucun de ces facteurs n'intervient. Nous n'avons été limité que par la puissance cryogénique de l'appareil de refroidissement. A -80°C , le gain de sensibilité est de l'ordre de 10.

I-6 INFLUENCE DE L'APPAREILLAGE

Nous considérons dans ce paragraphe l'influence de la cellule (longueur, transmission), de la modulation Stark et de la puissance microonde, facteurs dont on peut difficilement séparer les effets.

La sensibilité d'un spectrographe à modulation par effet Stark est décrite par le rapport signal sur bruit donné au paragraphe I-2 :

$$S/N = \alpha_{\text{gaz}} L_e \frac{P_o \exp(-\alpha_o L_e)}{F k T \Delta f}$$

$$F = \frac{F'}{G} + \frac{s+c/f}{kT} P_o \exp(-\alpha_o L_e)$$

1. Influence de la modulation Stark.

La modulation Stark influe sur la sensibilité des spectromètres soit directement par la fréquence de modulation, soit indirectement par la forme des signaux utilisés pour la modulation. Pour les effets directs, la fréquence de modulation intervient dans l'expression du rapport signal sur bruit qui est donné ci-dessus. Pour des puissances microondes de l'ordre du milliwatt, il est grossièrement proportionnel à la racine carrée de la fréquence. Elle élargit par ailleurs les pics d'absorption de façon significative pour les molécules peu polaires (voir paragraphe I-3) Il convient de choisir la fréquence de modulation suffisamment élevée pour obtenir une bonne sensibilité, tout en veillant à ce que l'élargissement des raies ne devienne pas trop important. Il est probable que les fréquences utilisées habituellement (de 33 à 100 KHz) répondent à ces deux nécessités.

La forme des signaux de modulation n'a pas d'influence directe sur la sensibilité des spectrographes ; mais elle peut

devenir importante lors de l'étude de certains mélanges ; les spectromètres à modulation Stark courants, utilisent une modulation carrée.



La théorie de l'effet Stark montre que de tels signaux engendrent des pics d'absorption supplémentaires, appelés composantes Stark ; leur écartement du pic correspondant à l'absorption à champ nul est proportionnel à la composante du moment dipolaire de la molécule dont dépend l'absorption et, dans la plupart des cas, au carré du champ électrique appliqué. Leur nombre dépend de la transition microonde considérée. Aussi, pour des molécules faiblement polaires, il est nécessaire d'appliquer des champs électriques importants pour éviter une superposition des composantes Stark et du pic d'absorption. Mais, même lorsqu'on parvient à ce résultat, les composantes Stark restent souvent gênantes pour d'autres transitions, en particulier pour celles correspondant à d'autres molécules en faible proportion dans le mélange étudié.

Nous avons donc mis au point et construit au laboratoire, un générateur Stark ayant pour caractéristiques :

- une fréquence de modulation de 50 KHz
- un maximum d'amplitude de tension de 3000 V (ce qui permet dans notre cellule d'obtenir des champs de l'ordre de 6000 V/cm)
- la forme des signaux n'est plus carrée mais sinusoïdale redressée.



Une telle forme élimine en partie les composantes Stark. Lorsqu'on applique une tension semi-sinusoidale, on n'obtient plus une (ou des) composante à une fréquence définie mais une composante étalée sur un domaine de fréquences correspondant à la variation continue du champ électrique entre la valeur zéro et sa valeur maximale. L'utilisation de champs intenses permet alors de répartir la composante sur un très large domaine de fréquences, diminuant ainsi d'autant son amplitude.

Le nouveau générateur a donné satisfaction et est à notre avis bien adapté à l'analyse proprement dite et en particulier pour l'étude de certains mélanges contenant des molécules ayant une absorption microonde très intense, tels que NH_3 , SO_2 , OCS , CH_3OH , etc., dont les composantes Stark aveuglent le spectrographe.

On trouvera dans le paragraphe I-3 toutes les précisions de sa construction, ainsi que les schémas électroniques.

2. Influence de la cellule.

La cellule intervient dans la sensibilité d'un spectrographe par l'intermédiaire de sa longueur effective L_e et de son coefficient d'absorption linéique α_o . Pour étudier l'influence de ces facteurs, il est avantageux de considérer l'évolution, pour une fréquence de modulation donnée, du terme :

$$\frac{S}{N} \frac{\Delta f^{1/2} \alpha_o}{\alpha_{\text{gaz}}} = \alpha_o L_e \frac{P_o \exp(-\alpha_o L_e)}{\frac{F'}{6} + \left(\frac{s+c/f}{kT_o}\right) P_o \exp(-\alpha_o L_e)}$$

qui ne dépend que du produit $\alpha_o L_e$. Il est facile ensuite de tracer les courbes liant la sensibilité à L_e , pour différentes valeurs de P_o .

Nous les avons tracées à partir des résultats obtenus dans la littérature (*). Elles sont rapportées sur la figure page 36.

On constate que des gains importants de sensibilité peuvent être obtenus en diminuant la valeur du coefficient d'absorption α_0 , à condition d'augmenter dans le même rapport la longueur de la cellule. Ainsi, pour une atténuation de 0,1 db/m et une cellule de l'ordre de 100m, la sensibilité est multipliée par 40. Il est certain que de telles considérations sont à faire intervenir pour le futur afin d'augmenter la sensibilité encore insuffisante des spectrographes actuels.

3. Influence de la puissance microonde incidente.

Elle peut être évaluée théoriquement à partir des courbes obtenues précédemment. On constate dans ce cas que l'évolution du rapport signal sur bruit en fonction de la puissance microonde incidente dépend d'une manière critique des caractéristiques de la cellule.

Nous avons étudié expérimentalement l'influence de ce facteur pour notre cellule (longueur 5,80 m, et atténuation de 2db/m). Pour chaque valeur de la puissance incidente choisie, nous avons mesuré l'amplitude du signal correspondant à l'absorption du gaz, évalué la puissance du bruit à partir des fluctuations observées sur l'enregistreur et déduit le rapport signal sur bruit correspondant. Les résultats sont donnés sur les figures pages 37, 38 et 39 respectivement.

On constate que le rapport signal sur bruit croît très rapidement avec la puissance incidente jusqu'à des valeurs de celle-ci de l'ordre de 400 μ W (100-120 μ A). Il se stabilise pour des puissances plus importantes. On met ainsi en évidence une zone optimale de

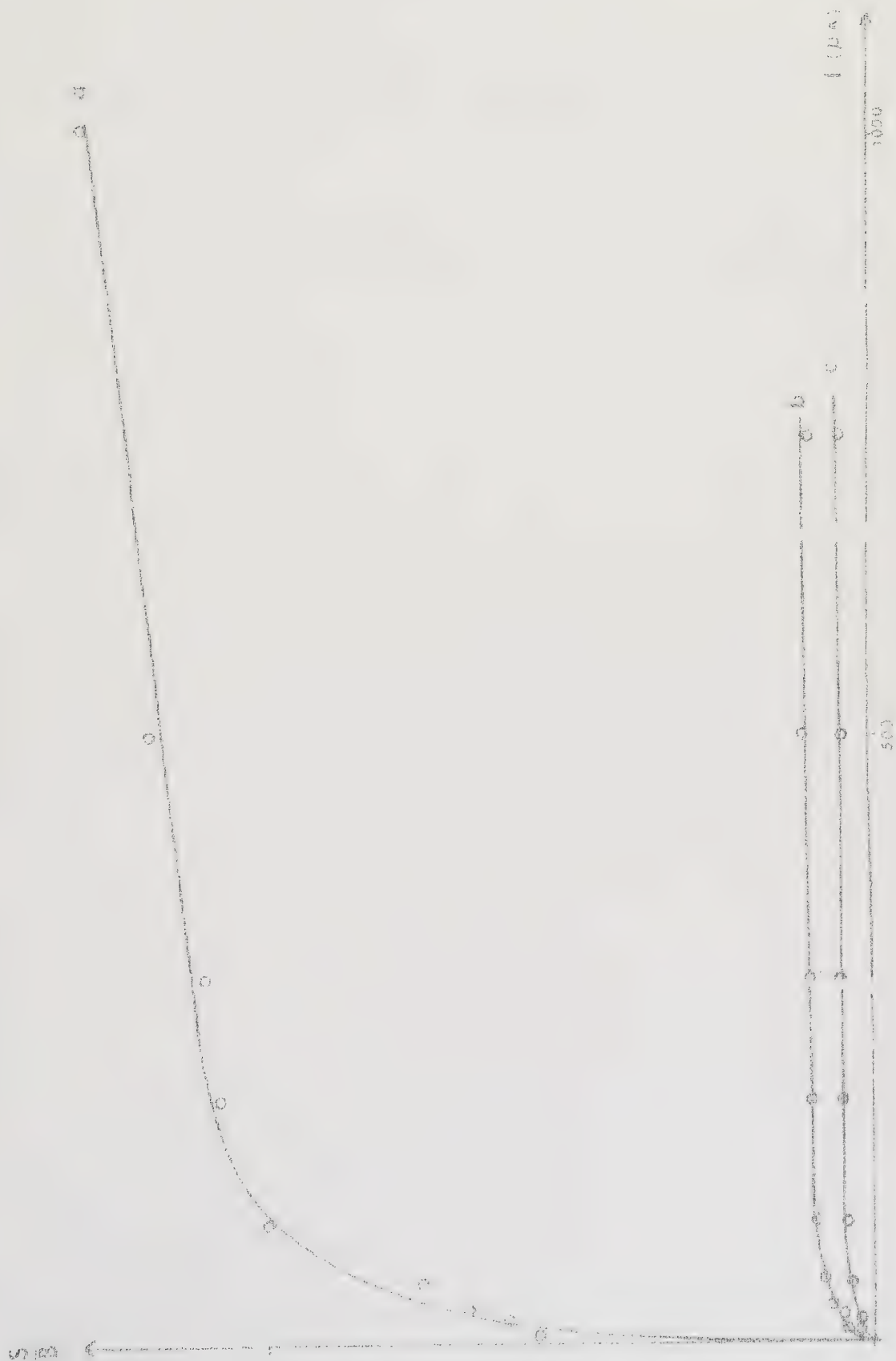
(*) I. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TREIMANN, T. TÖRING
Zeit. Angew. Phys., 31b, 865, (1971)

Extrait du rapport de l'ingénieur en chef de la section de l'hydrographie
sur les travaux effectués pendant l'année 1900

a) Calcutta : 100
b) Bombay : 110 - 100 = 89
c) Surcouf : 45 - 100 = 96



- a) Butène 1 pur
- b) Butène 1 41% - cis butène 2 89%
- c) Butène 1 4% - cis butène 2 96%



puissance présentant les avantages suivants :

- *quasi linéarité du signal avec la puissance incidente*
- *rapport signal sur bruit pratiquement maximum*
- *risques de saturation très minimes*

Cette zone est obtenue pour des intensités de courant cristal comprises entre 100 et 300 microampères, ce qui correspond à des puissances microondes comprises entre 300 microwatts et 1 milliwatt.

I-7 MESURE DES INTENSITES : ASPECT QUANTITATIF DE LA SPECTROSCOPIE MICROONDE A MODULATION PAR EFFET STARK

1. Généralités.

L'expression analytique liant le signal d'absorption et la fréquence de l'onde se met sous la forme

$$S(\nu) = G(I) \alpha^0 \frac{\nu^2 / \Delta \nu}{\Delta \nu^2 + (\nu - \nu_0)^2} N$$

où $G(I)$ est une constante dépendant de l'appareillage et de la puissance microonde incidente

α^0 est une constante dépendant de la molécule absorbante, de la température de l'expérience et de la nature de la transition considérée

N est le nombre de molécules par cm^3 absorbant la radiation.

Le signal à la résonance a pour expression :

$$S^m = S(\nu_0)$$

soit :

$$S^m = G(I) \alpha^0 \nu_0^2 / \Delta \nu N$$

En utilisant cette valeur, l'expression analytique précédente s'écrit :

$$S(\nu) = S^m \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^2 \frac{\Delta \nu^2}{\Delta \nu^2 + (\nu - \nu_0)^2}$$

L'aire exacte correspondant au pic d'absorption s'obtient par

intégration de cette expression :

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\nu) d\nu$$

On utilise plutôt l'intégrale très approchée :

$$A = \nu_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S(\nu)}{\nu^2} d\nu$$

qui conduit à :

$$A = \pi S^m \Delta\nu$$

soit :

$$A = \pi G(I) \alpha^0 N$$

2. La méthode de mesure des aires.

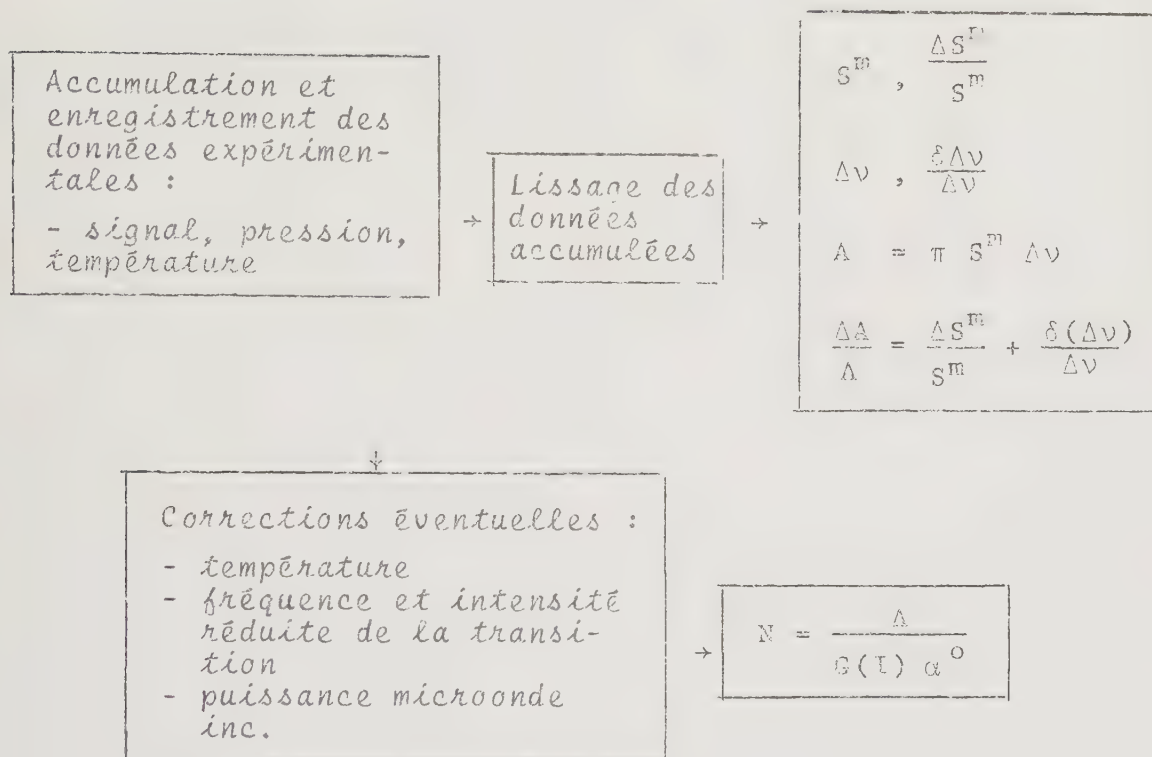
Le signal à la résonance, S^m , dépend de la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$, et par là de la composition du mélange étudié (voir paragraphe I-2). Il ne permet donc pas une mesure sélective directe et précise de la quantité de molécules absorbant l'onde incidente. Seule une méthode indirecte, proposée par HARRINGTON (*) et nécessitant un appareillage spécial, permet l'obtention de mesures précises.

Par contre, l'aire du pic d'absorption, pour une cellule et une puissance donnée, représente une mesure sans ambiguïté de cette même quantité.

(*)

H.W. HARRINGTON, *J.Chem.Phys.*, 49, 3033, (1968)

Une mesure quantitative se fait selon le processus suivant :



La dernière opération pouvant se faire par utilisation d'abaques telles que nous en avons tracé pour le butène-1 et le cis butène-2 (voir figures pages 44 et 45).

Nous avons mis au point et testé différents programmes de lissage. Les courbes expérimentales, après enregistrement normal, ont été lues sur ordinateur (utilisation d'un courbogyre Benson). Les valeurs ainsi enregistrées ont été lissées sur des courbes lorentziennes :

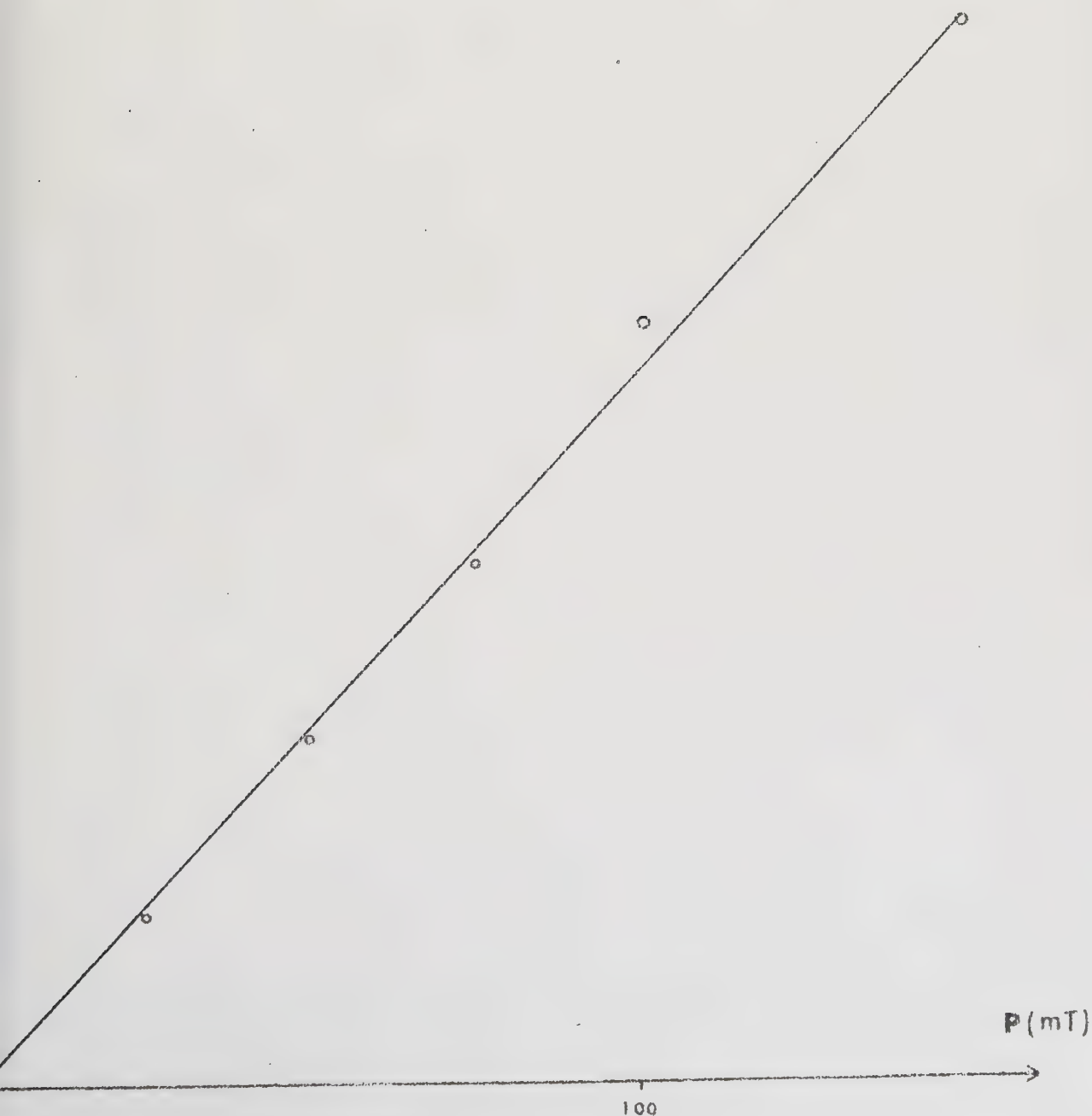
- soit à partir des paramètres classiques que sont :
 - . la hauteur du signal à la résonance
 - . la demi-largeur à mi-hauteur
 - . la ligne de base
 - . la fréquence de résonance

Evolution de l'aire du pic d'absorption en fonction de la pression partielle de la molécule absorbante

Cas du Butène 2

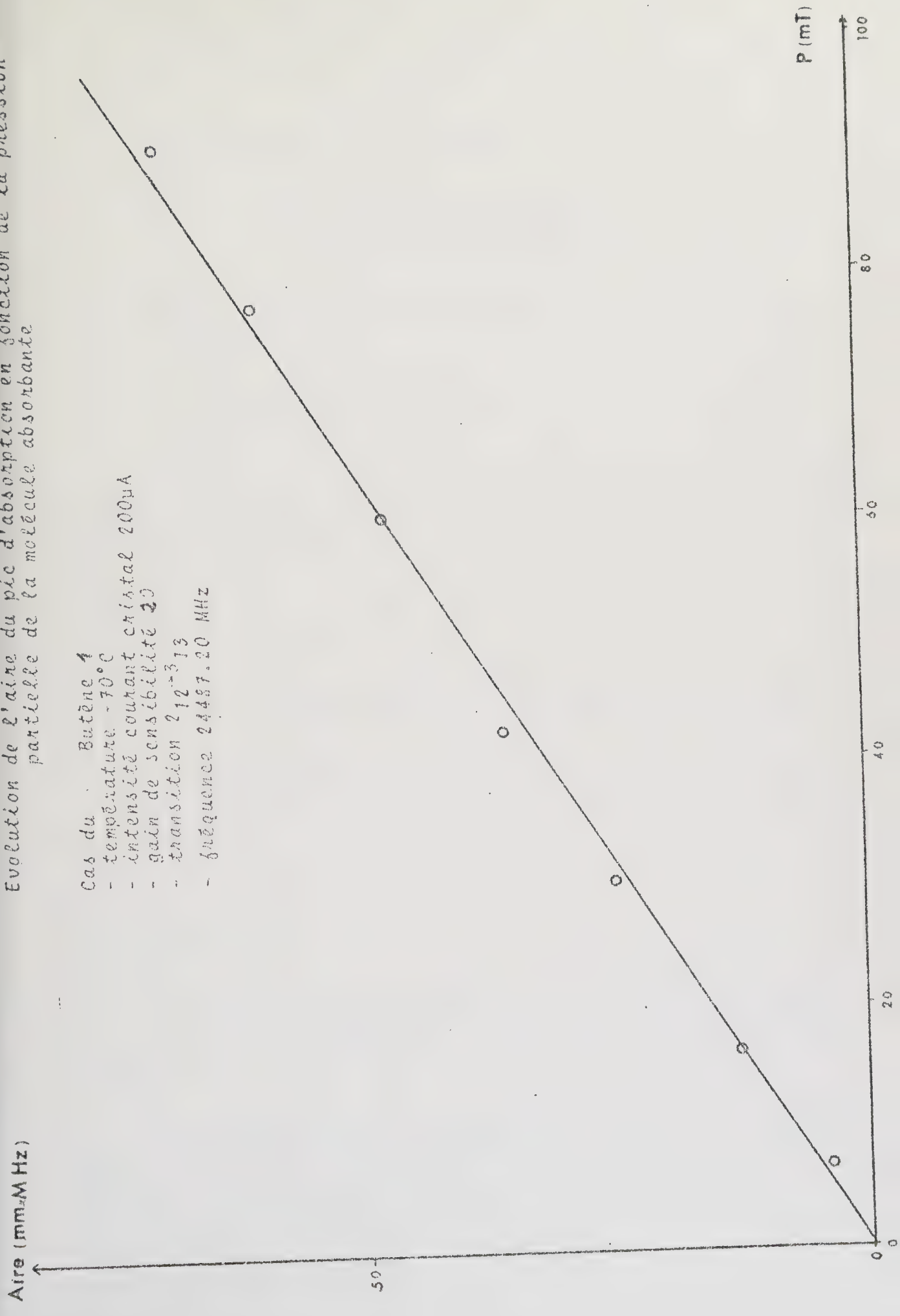
- température -70°C
- courant cristal : $200\mu\text{A}$
- gain de sensibilité 40
- transition $505-514$ EE
- fréquence 21219.8 MHz

mm/MHz)



Evolution de l'aire du pic d'absorption en fonction de la pression
partielle de la molécule absorbante

Cas du Butène 4
- température -70°C
- intensité courant cristal 200uA
- gain de sensibilité 20
- transition $212^{+3}13$
- fréquence 24487.20 MHz



- soit en utilisant la quantité :

$$S(\nu) - S^m = S^m \frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta \nu^2 + (\nu - \nu_0)^2}$$

Ceci suppose, bien sûr, la rectitude de la ligne de base et ensuite son enregistrement :

- la demi-largeur à mi-hauteur
- la fréquence de résonance

Les lissages ont été obtenus par optimisation selon la méthode directe de ROSENBROCK (*) des données expérimentales sur la fonction de moindres carrés :

$$\sum_{i=1}^n |Y(i) - f(\nu_i)|^2$$

où n est le nombre de points expérimentaux

Y(i) est l'ensemble des points expérimentaux S(ν_i) ou $|S(\nu_i) - S^m|$

f est une des fonctions analytiques décrites plus haut.

3. Résultats.

Nous pensons que la méthode décrite ci-dessus est la plus adaptée à l'analyse quantitative du fait des avantages qu'elle présente.

L'erreur systématique de méthode est faible. Elle provient essentiellement de l'approximation lorentzienne des pics d'absorption. Les résultats obtenus par lissage sur ordinateur des courbes

(*) H. ROSENBROCK, *Computer J.*, 3, 175, (1960)

expérimentales sur de telles formes, tant au cours de notre travail que dans la littérature (*)(**)(***), montrent que cette approximation est tout à fait acceptable dans les conditions expérimentales usuelles, avec une erreur inférieure à 1 %, si le rapport signal sur bruit du pic considéré n'est pas trop petit (****).

D'autre part, l'aire d'un pic d'absorption est directement reliée à la hauteur du signal à la résonance et à la demi-largeur à mi-hauteur, qui sont les paramètres lorentziens usuels. Ainsi on peut obtenir par des techniques de lissage ces valeurs avec une excellente précision et, par là, mesurer l'aire A avec une très faible erreur. Les erreurs de mesure se réduisent à la précision des calculs effectués par l'ordinateur lors du lissage.

Enfin cette méthode est tout à fait compatible avec les techniques d'accumulation. La mesure d'un seul pic d'absorption à une puissance microonde donnée est nécessaire pour obtenir l'aire du pic, tandis que dans la méthode proposée par HARRINGTON, on suit l'évolution du signal à la résonance en fonction de la puissance microonde incidente. Si on mesure n valeurs du signal, il faudra donc accumuler n fois pour obtenir le même rapport signal sur bruit que dans le cas précédent. Le temps d'analyse est beaucoup plus grand. Le résultat est certes plus précis mais on perd un facteur de sensibilité n par rapport à ce qu'on aurait pu détecter en accumulant pendant le temps supplémentaire d'analyse. La mesure des aires, sans utilisation de l'ordinateur, a été utilisée dans les analyses de mélange du butène deutéré. Les résultats obtenus se recoupent assez bien avec ceux qu'on peut obtenir par spectrométrie de masse.

(*) D.S. OLSON, C.O. BRITT, V. PRAKASH, J.E. BOGGS,
J. Phys. B. Atom. Mol. Phys., 6, 206, (1969)

(**) H.J. LIEBE, M.C. THOMPSON, T.A. DILLON,
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 9, 31, (1969)

(***) S.R. BROWN, R.A. CRESWELL, R.H. SCHWENDEMAN,
IIIe European Microwave Spectrosc. Confer., Venise (1974)

(****) L. PFEIFFER, C.P. LICHTENWALNER, Rev. Sci. Instrum., 6, 45, (1974)

I-8 PROJET DE PUBLICATION CONCERNANT LE GENERATEUR STARK REALISE
ET MIS AU POINT AU COURS DE CE TRAVAIL.

A ZERO BASED HALF SINE WAVE STARK MODULATOR FOR ANALYTICAL
MICROWAVE SPECTROMETER

by

(G) ROUSSY, (JJ) MASINI, (JP) SARTEAUX

Laboratoire de Chimie Théorique - Université Nancy I (France)

Number of pages : 8

Number of figures : 4

Proofs send to :

- G. ROUSSY, Maître de Recherche
Laboratoire de Chimie Théorique
Université de Nancy I
Case Officielle n° 140
54037 NANCY-CEDEX (France)

- SUMMARY -

Presented here is the design of a simple modulator for microwave spectroscopy. The shape of the wave modulation is not square but zero-based half sine. The Stark lobes nearly vanish and do not perturb the zero field transitions. This type of modulation enables to detect more easily small lines in dense spectra, or near by intense ones.

Extremely high field is possible at lower price to these frequencies and without observing any spurious pick-up. For analytical works in microwave spectroscopy, this type of modulation seems to be very convenient when line areas are measured.



I - INTRODUCTION.

Conventional Stark modulation spectrometers use zero-square based/wave modulation with phase sensitive detection. The Stark lobes appear inverted relating to the zero field lines and in addition to them. Sensitivity is high and Stark patterns are a characteristic as important as the frequency position of the line to be identified.

Although every Stark component may be displaced when the wave modulation amplitude varies, Stark components of strong lines overlapp often and may hide completely smaller field free transitions. Such unfavourable cases happen when the studied substance have Ammoniac, or methanol or sulfur dioxide impurities.

A solution is to smooth enough Stark lobes away, we found that, a half rectified sine wave with zerobasing was inpractice an adequate modulation wave. During the time when the field is on, its value varies and the corresponding microwave absorption is spread over a frequency range as large as the displacement of the individual Stark components, which would be given by the peak value of the applied field. So the Stark lobes are burried in noise or in spurious excursions of the base line. Zero field transitions have a defined shape, their aera can be measured with more accuracy (Cuthbert, 1971).

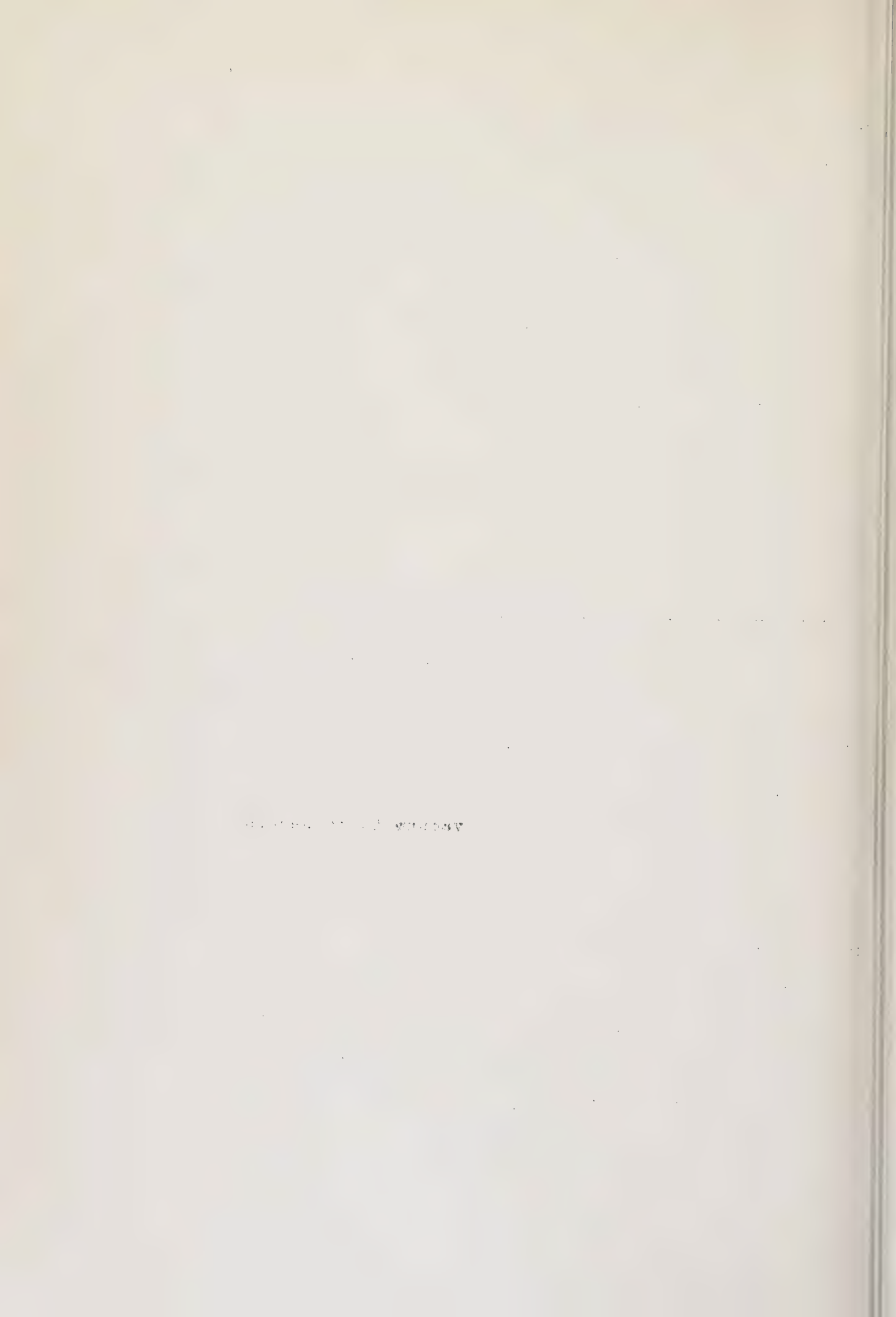
We took into account of this advantage when we (Ledoux 1974) measured relative quantity of 3D1 deuteried butene-1



mixed with normal butene-1. Figure 1a shows the rotational transition $2_{12}-3_{13}$ of 3D1 skew isomere of butene-1 at 24493,3MHz, among the Stark pattern of the $2_{11}-3_{12}$ transition of the normal species which is at 24487,3MHz. The spectra was observed with a square wave Stark field of 820 volt/cm. Even at lower, or higher modulation amplitude as it is suggested by figure 1b a Stark component will disturb one of the two zero field transition. With half sine wave modulation of 3600 volt/cm peak, the base is nearly straight. The ratio of area was in good agreement with quantitative measurement of component in the sample obtained by mass spectrometry.

2 - DESCRIPTION OF ELECTRIC CIRCUITS.

Complete circuits diagrams are shown in figures 2, 3 and 4 (patent applied for). The main part is R.F. transformer (figure 2) which is wound on G.B42G-UPC2.75.28(RTC) cores with a ratio of 15/150 turns. The secondary is short-circuited by two diodes (it is reliable to use here **vacuum tubes because** filaments are at the ground potential) Thus the output waveform produced is automatically clamped to zero. The primary of the transformer is supplied, at 50 volts maximum, by a bridge of four switches. For each switch 3 transistors 2N3055 are used. They are fixed on four isolated radiators with their protection diode BYX61/100. These diodes protect them against reversed over-voltage which are induced in the transformer. The meter (figure 2) indicates the output peak amplitude.



Referring to figure 2, quartz oscillator at 100 kHz which is connected as a stabilized multivibrator, provides square wavepulse. Reference wave, to the Lock in amplified is obtained after frequency division by two. Complementary outputs are available at E_1 and E_2 .

To prevent irremediable damage due to an electric discharge both in the cell, and in the generator we provided to switch off high voltage as soon as a small additional current flows through the cell. To achieve it, we inserted the cell in a branch of an AC Bridge, of which balance is controlled (figure 2). The detecting circuits are full isolated, from the cell by using a H.F. transformer IT314 and from power line by employing a photo-electric coupling design. When an overload occurs the second SC45D, switch turns off, the last SC45D switch turns on and then lamp blinks. Before to reapply voltage, power auto-transformer must be reduce to zero, to reset automatically flipflop circuit.

3 - DISCUSSION.

Although no new fundamental principles are involved, this design is more easy to built than a square wave modulator, producing the same peak field amplitude. With a modulation frequency of 50 kHz, and a cell capacity of 1300pF, a maximum value of 1500 volt can now be obtained, only if many high performance transistors are used (Sarteaux 1971). With the generator we describ, we obtained, without solving special problems and at lower price, half sine wave of 3000 volt peak to peak. That is



a Stark field of 6000 volt/cm maximum, with a conventional X guide cell.

Another important point is related to the stability of the detection chain we got. With square wave modulation, the sensitivity is often affected by pick-up of spurious signal, which appears as additive noise on the base line. It is well known by spectroscopists that this trouble increase both with microwave level and amplitude of Stark modulation. We observed that it was simpler to reduced these pick-ups, even at higher voltage, when sine wave rather than square wave modulation is chosen. Two reasons can be given.

At first, electric and magnetic shields are easier to make or have a greater efficient with electronic circuits, individual parts of which are connected by transformers. Our design used two concentric and isolated shields. The inner one contains the high voltage transformer. The exterior one holds all very high voltage circuits and the medium power transistors with their air cooling system (see figure 2).

Secondly there is no high voltage transient due to the commutation of the power switches. The spurious signals, emitted by the generator, have nearly sine wave shape, so they can be attenuated more easily than current spikes.

The zero based half sine wave modulation flats out the Stark lobes transitions, makes their interpretation very difficult, and dipole moments measurements are thus not possible. We did not try to put a D.C. polarisation in addition with the cell to observe only the spectrum at a given Stark field,

but it is very easy to build corresponding design.

4 - CONCLUSION.

Stark modulator is now one of the most delicate electronic part of microwave spectrometer, which spectroscopist had to build himself. A zero based half sine wave has been conveniently used instead of a conventional square wave modulation. The unit is fully described. It is relatively low in cost, easy to make. The design seems to reduce the difficult problem which is to avoid stray pick-up when high fields are required.

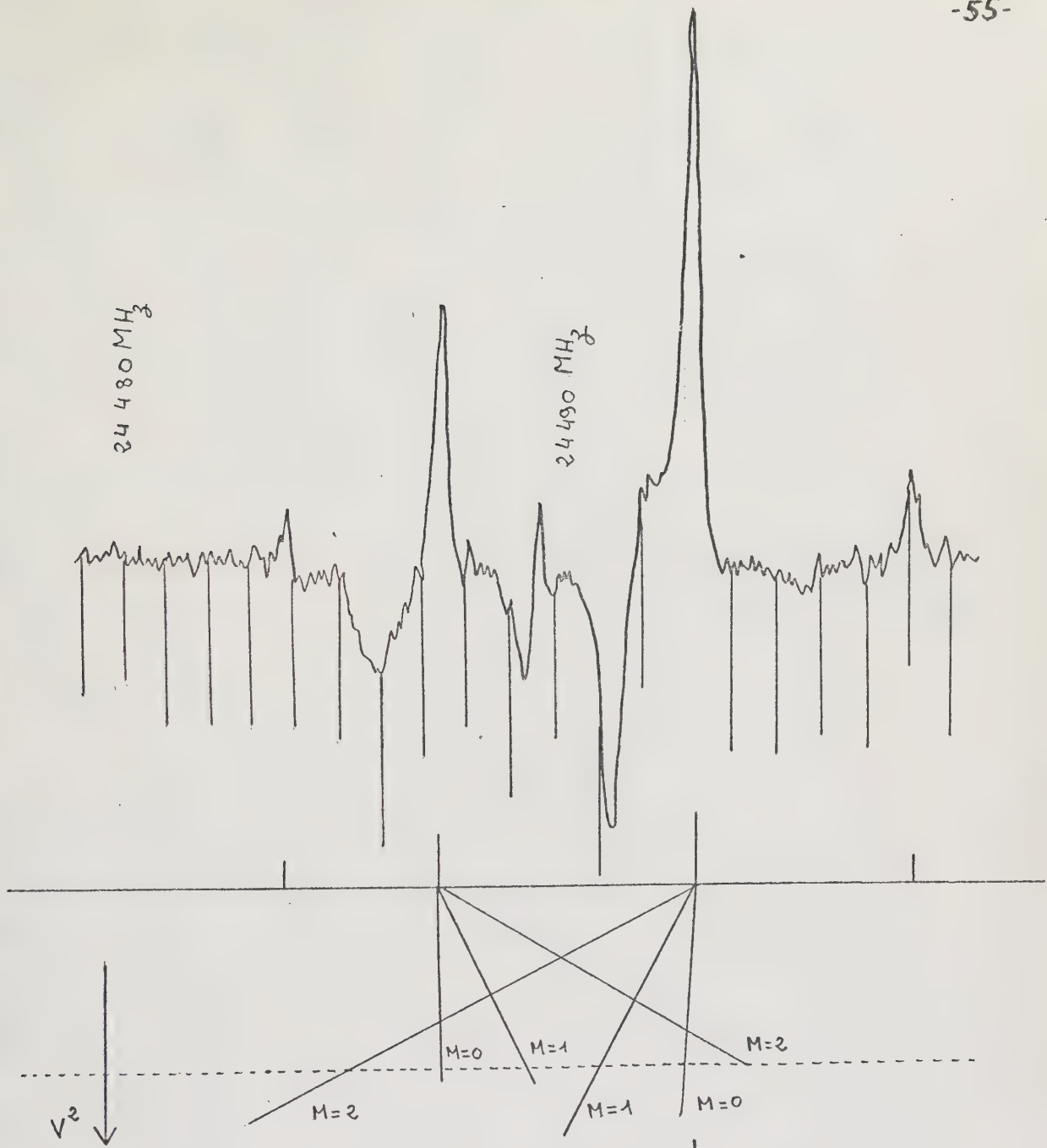
ACKNOWLEDGMENT.

This work was supported in part by D.G.R.S.T., contrat n° 73.7.I525. The authors gratefully acknowledges C.N.R.S. for his financial support also.

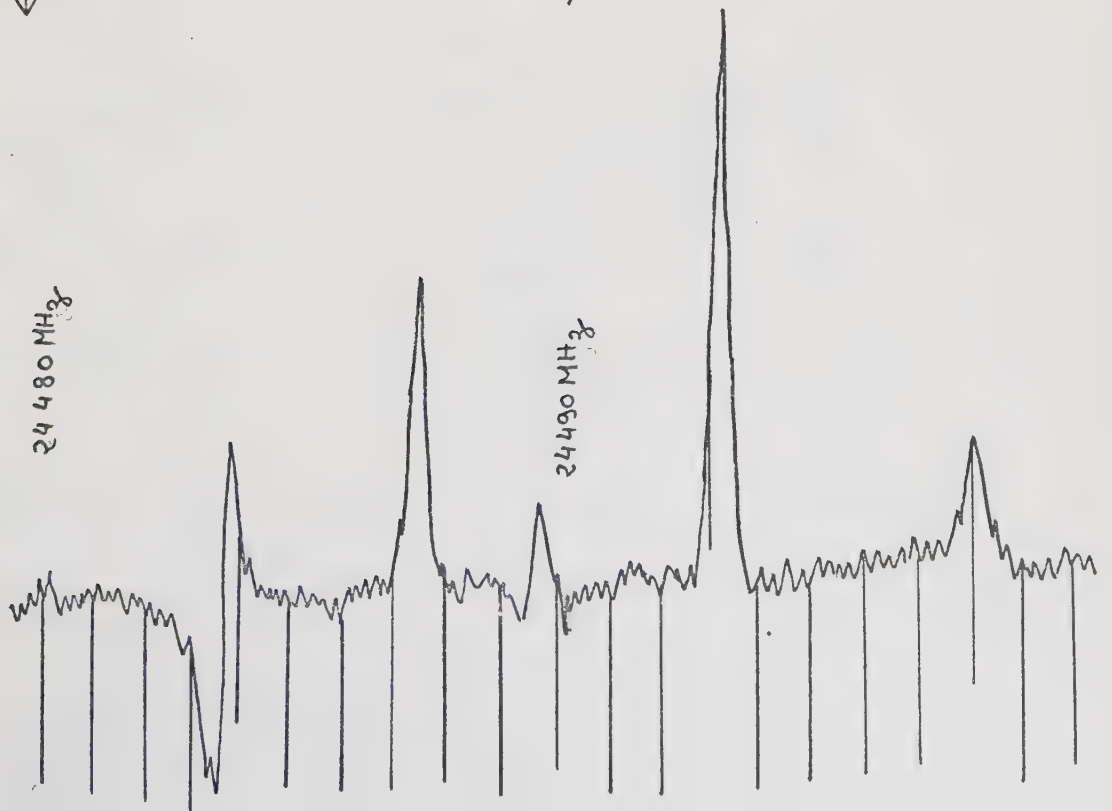
REFERENCES.

- (1) (J.P.) SARTEAUX, (G.) ROUSSY, (J.) DEMAISON
Un modulateur simple et à usages multiples pour spectrographie microonde, L'Onde Electrique - 51, n° 10, p.874/876 (1971)
- (2) (M.) LEDOUX, (F.) GAULT, (J.J.) MASINI, (G.) ROUSSY
Journal of Chemical Society, Chemical communications n°5, p.153/154 (1975)
Exchange and Vinylic Adsorption of α -olefins on iron and nickel films.
- (3) (J.) CUTHBERT, (E.J.) DENNEY
Application of microwave spectroscopy to chemical analysis
Molecular spectroscopy, Institute of Petroleum, London
p.243/255 (1971)

re 1b



re 1c



5/28/2020

10000

11

10000

10000

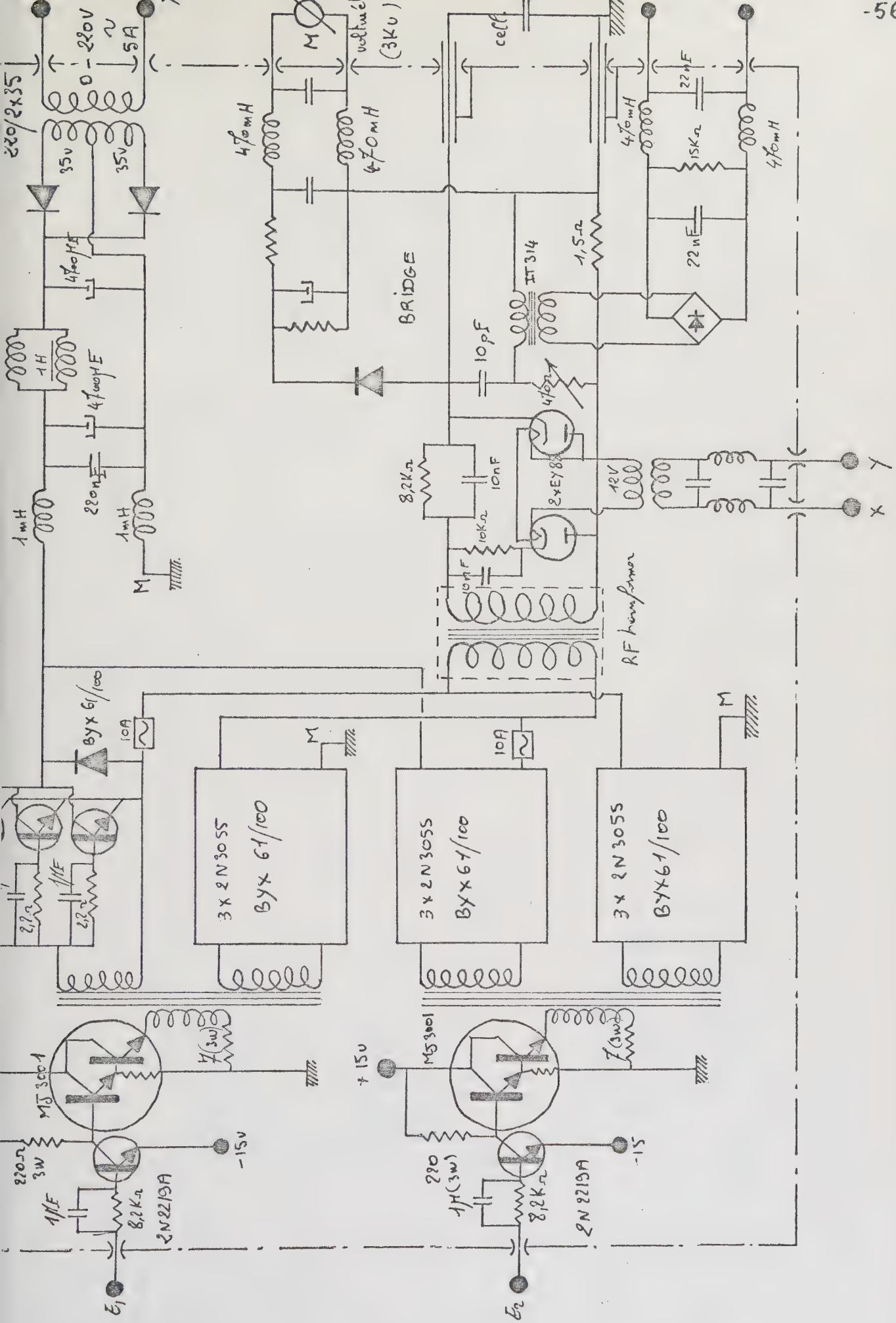
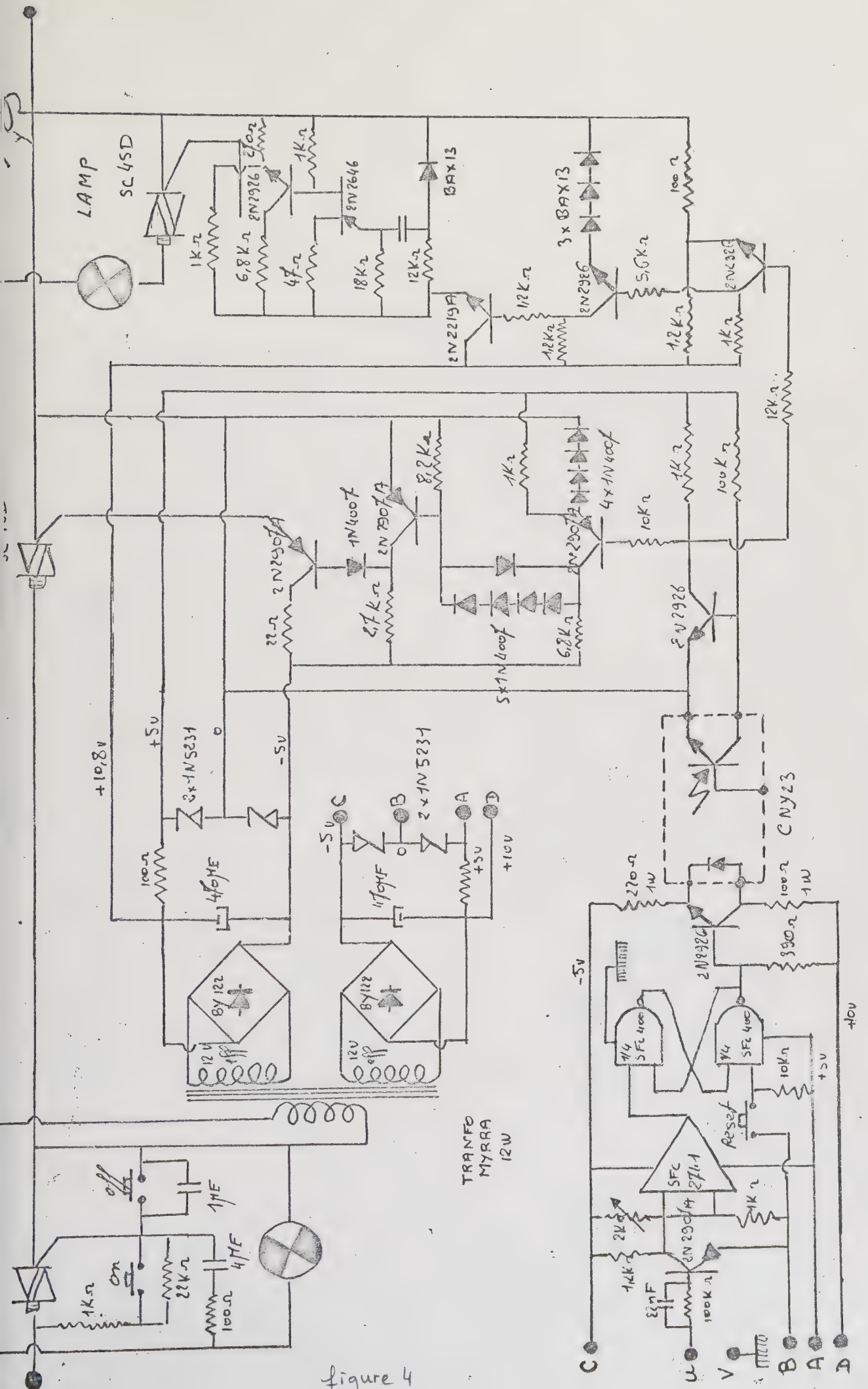
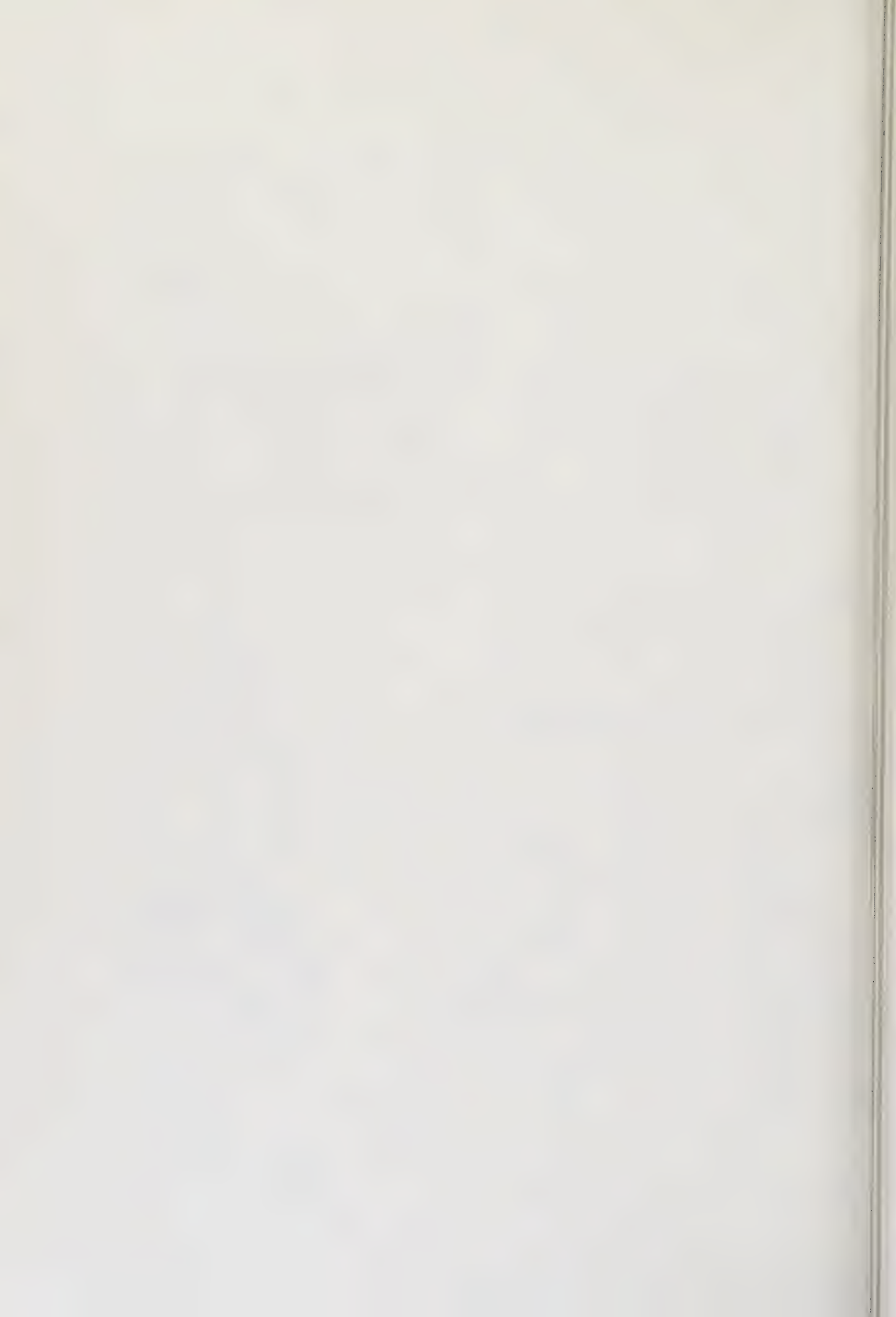


figure 2





CAPTIONS

FIGURE 1 :

- a) Square wave Stark modulation spectra of Normal and Deuteried of Butene-1 squew isomere ($E_{st} = 820$ volt/cm)
- b) Diagram of Stark lobes displacement (quadratic Stark effect)
- c) Spectra of same sample taken with a half sine wave modulation

$$E_{max} = 3600 \text{ volt/cm}$$

FIGURE 2 :

Electronic diagrams : High voltage circuit power switch circuit.

FIGURE 3 :

Quartz oscillator, reference and driver circuits.

FIGURE 4 :

On/Off control, Alarm circuit and Fault lamp driver.

ANALYSE, INTERPRETATION DES RESULTATS ET PERSPECTIVES D'AVENIR.

L'étude des possibilités analytiques de la spectroscopie microonde au moyen du spectrographe dont nous disposons nous a conduit à prendre conscience d'un certain nombre de problèmes, d'en fixer les limites et d'en dégager les aboutissements.

L'étude expérimentale de l'influence de la pression de l'échantillon nous conduit à recommander de choisir une valeur de la pression d'autant plus importante que les raies observées sont plus fines, c'est-à-dire que les interactions moléculaires sont faibles (moments dipolaires faibles) et, dans le cas d'un mélange de butènes, à fixer la pression totale à 100mT. De façon générale, on pourra dire que la pression est bien choisie lorsque la largeur des transitions observées est essentiellement due à la contribution des chocs moléculaires, c'est-à-dire que les autres contributions (effet Doppler, chocs sur les parois, influence de la modulation) seront négligeables.

Pour la puissance microonde, nous préconisons de travailler avec une valeur de la puissance de l'ordre de 500 μ W (ce qui correspond à un courant détecté par le cristal de 150 μ A pour le spectrographe avec lequel nous travaillons). Ce choix s'applique à l'exemple d'une molécule faiblement polaire, pour laquelle les effets de saturation apparaissent à des niveaux de puissance importants. Nous signalons que la valeur du niveau de puissance à choisir dépend d'une façon critique des caractéristiques intrinsèques du spectroscope et, en particulier, de l'atténuation linéique et de la longueur de sa cellule.

L'influence de la température sur l'intensité se fait sentir d'une façon directe par l'intermédiaire d'un

1. The first part of the report deals with the general situation of the country.

2. The second part of the report deals with the economic situation of the country.

3. The third part of the report deals with the social situation of the country.

4. The fourth part of the report deals with the political situation of the country.

5. The fifth part of the report deals with the cultural situation of the country.

terme multiplicatif de la forme :

$$\prod_i (1 - \exp h\nu_i/kT) T^{-3/2}$$

qui reflète, pour le cas des molécules asymétriques que nous considérons, la variation des populations des niveaux de vibration. Il nous invite à choisir une température aussi basse que possible. Ce choix doit être nuancé par deux effets indirects dont nous signalons l'importance avec d'autant plus d'insistance que la littérature semble le cacher. Ce sont la limite naturelle de disposer d'un gaz à une température donnée lorsqu'on approche de la liquéfaction, et les phénomènes d'adsorption sur les parois de la cellule, favorisés par un abaissement de la température, qui peuvent perturber la composition des mélanges gazeux.

Ce dernier phénomène, lié au fait que la cellule utilisée contient par construction beaucoup de téflon (isolation de l'électrode Stark) a été clairement mis en évidence lors de l'étude de quelques toluènes marqués au carbone 13. De fait, il est important pour un spectrographe analytique que la température de la cellule puisse être choisie dans un domaine aussi large que possible et régulée avec une bonne stabilité et une bonne reproductibilité (quelques degrés seulement). L'utilisation, comme cela se fait couramment dans les laboratoires de physique, de quelques températures fixes (température ambiante, mélange eau-glace, gaz carbonique, parmi les plus courantes), est nettement insuffisante.

L'application de la modulation Stark, nécessaire pour des questions de sensibilité, fait apparaître les composantes Stark de chacune des raies que l'on peut observer. Nous signalons qu'elles gênent souvent, par leur recouvrement, l'enregistrement des transitions intéressantes, surtout lorsqu'il s'agit de spectres denses comme dans le

cas précis sur lequel nous avons travaillé, d'une variété isotopique dont les transitions intéressantes se situent au voisinage d'autres transitions intenses correspondant aux rotateurs des molécules normales. Cette limitation a été étudiée et nous proposons, pour en réduire les effets, d'appliquer un champ Stark de forme semi-sinusoïdale à la place de la forme carrée habituellement utilisée. Nous avons réalisé un tel générateur et vérifié que l'étalement des composantes Stark peut le plus souvent s'intégrer dans les fluctuations de la ligne de base.

Une méthode de détermination quantitative, utilisant la mesure des aires des pics d'absorption a été mise en oeuvre, et s'est révélée parfaitement adaptée et efficace. Elle repose sur le fait que l'aire du signal observé est proportionnelle au nombre de molécules absorbant la radiation.

Si on prend soin d'étalonner le spectrographe en traçant l'abaque liant l'aire du signal microonde à la pression partielle du produit, le dosage de ce produit dans un mélange quelconque s'en déduira facilement.

On peut aussi obtenir la composition d'un mélange en comparant directement les aires des signaux relatifs à chacun des produits composant le mélange. Cette procédure est un peu plus délicate que la première car elle nécessite que l'on connaisse les fréquences de vibration des espèces moléculaires sur lesquelles porte le dosage pour pouvoir calculer la fonction de partition de vibration (et cela implique en particulier que l'on procède à l'analyse qualitative du mélange). Elle se simplifie considérablement dans le cas de l'analyse d'un mélange de produits se différenciant entre eux par un marquage isotopique seulement. Comme la spectroscopie microonde est capable de différencier

deux molécules marquées en des sites différents (à notre connaissance, c'est d'ailleurs une des rares méthodes physico-chimique ou spectroscopique le permettant), elle devrait s'imposer chaque fois qu'on utilisera une technique de traçage isotopique pour suivre une réaction chimique.

Il apparaît néanmoins clairement qu'un effort important doit être mené en vue d'accroître la sensibilité si on ne veut pas limiter cette technique à des exemples d'application académiques. Pour notre point de vue, la sensibilité des spectrographes doit être accrue d'un facteur 10 au moins, de façon à pouvoir observer commodément les spectres de molécule ayant un intérêt pour les chimistes. Nous excluons par cette formulation les molécules sur lesquelles se rapportent les rares investigations analytiques faites à ce jour (SO_2 , CH_3OH , NH_3 , OCS ,...). Cet accroissement de sensibilité permettrait en outre d'observer dans de bonnes conditions la plupart des spectres des molécules marquées au carbone 13 en abondance naturelle, dont l'interprétation est indispensable pour l'obtention des structures moléculaires précises.

Dans ce cadre, l'automatisation des spectrographes avec un ordinateur, comme cela se fait couramment en R.M.N., pourrait apporter le gain de sensibilité souhaité. Cette solution aurait aussi l'avantage d'augmenter la précision des analyses par les possibilités qu'elle présente du point de vue du traitement des informations (lissage et filtrage des données expérimentales).

2. The second part of the document focuses on the implementation of the proposed changes. It details the steps involved in the process, from the initial planning stage to the final execution. This section highlights the challenges faced during the implementation and provides solutions to overcome them. It also discusses the role of each department in ensuring the successful completion of the project.

3. The third part of the document provides a summary of the findings and conclusions. It summarizes the key points discussed in the previous sections and provides a clear overview of the results. This section also includes recommendations for future actions and a timeline for the next steps. It emphasizes the importance of continuous monitoring and evaluation to ensure the long-term success of the project.

4. The fourth part of the document is a conclusion. It summarizes the main findings and conclusions of the study. It also provides a final recommendation for the organization, based on the results of the study. This section emphasizes the importance of the findings and the need for the organization to take action based on the recommendations.

DEUXIEME PARTIE

EXEMPLE D'APPLICATION CONCRET A LA CATALYSE : ECHANGE ET
ISOMERISATION DES BUTENES SUR DES FILMS DE NICKEL ET DE FER.



II.1 INTRODUCTION

Notre travail a porté, en collaboration avec les chercheurs du laboratoire de catalyse du Professeur GAULT de Strasbourg, sur l'étude des réactions catalytiques des olefines qui constituent un domaine très étudié depuis le début de ce siècle, et plus spécialement sur les mécanismes des réactions sur catalyseur métallique, qui restent assez mal connus. Lorsqu'une olefine est mise au contact d'un catalyseur métallique, il se passe en général deux types de réaction: La première, due à la présence d'hydrogène sur la surface métallique, est l'hydrogénation de l'olefine. Elle conduit à la molécule saturée correspondante. La seconde, plus intéressante, est l'isomérisation de l'olefine. On distingue trois types d'isomérisation :

- réarrangement de squelette
- déplacement de double liaison
- isomérisation cis-trans

A basse température, seules les deux dernières réactions interviennent, avec un catalyseur métallique.

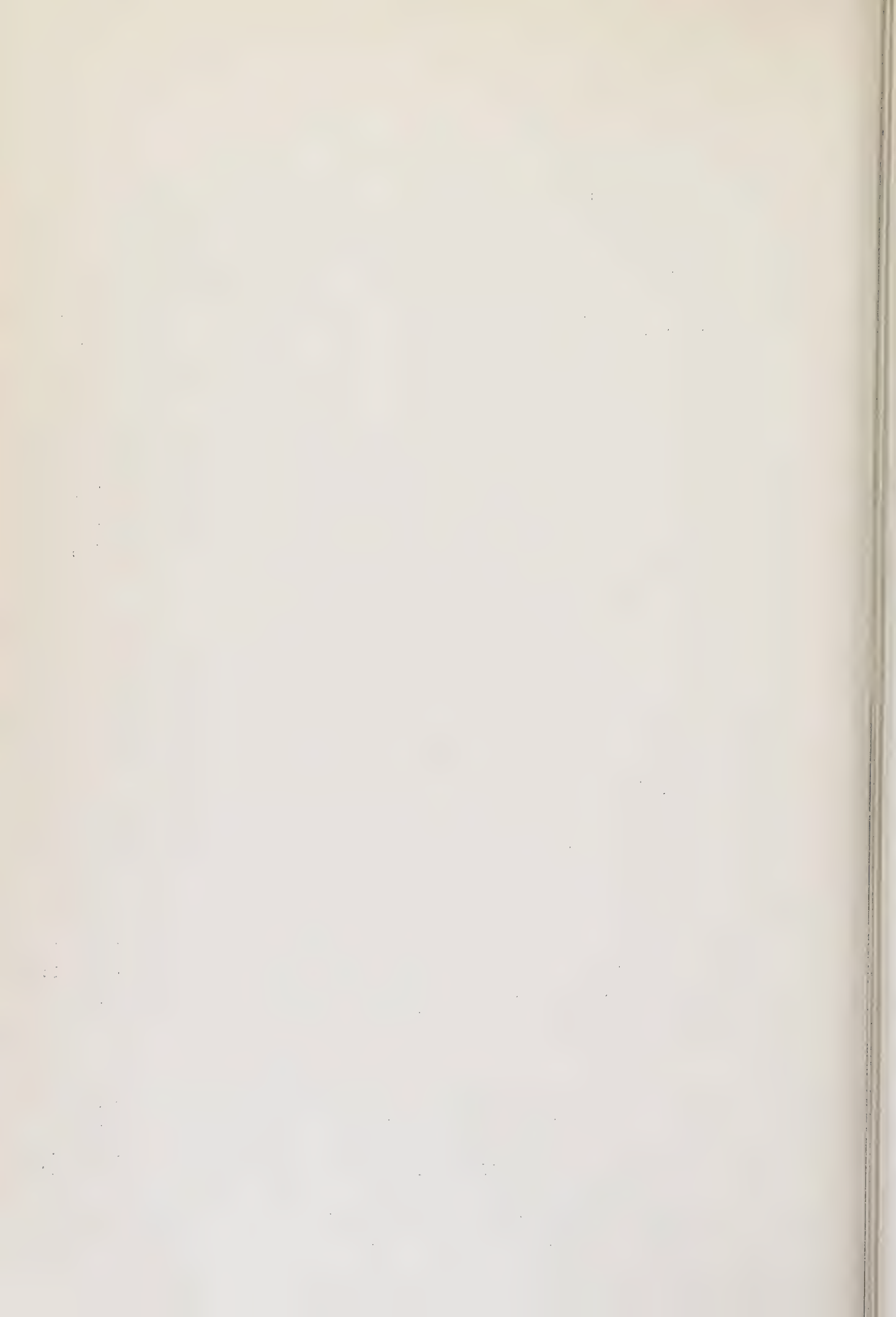
Les premières études faites en présence d'hydrogène se sont avérées difficiles parce que l'hydrogénation est souvent beaucoup plus rapide que l'isomérisation. Elles se sont peu développées jusqu'à l'introduction du Deutérium comme atome traceur (*). La spectrométrie de masse permettait alors de déterminer la distribution en deutérium dans la molécule marquée après la réaction (**). Ces deux techniques appliquées conjointement ont permis de faire un grand

(+) A. FARKAS, L. FARKAS, J. Am. Chem. Soc., 30, 11641, (1934)

(++) J. TURKEVITCH, F. BONNET, D.O. SCHISSLER, A.P. IRSA Discus. Faraday Soc., 8, 352, (1950)

C. KEMBALL, J. Chem. Soc., 735, (1956)

T.I. TAYLOR, V.H. DIBELER, J. Phys. Chem., 55, 1036 (1951)



pas dans la compréhension des mécanismes. Une nouvelle réaction intervient, du fait de la possibilité de suivre l'échange d'un ou plusieurs hydrogènes par un nombre équivalent d'atomes de Deutérium. Sur l'olefine réactive, Deux précautions doivent être prises pour permettre une interprétation mécanistique correcte des résultats. Il convient tout d'abord de travailler avec de faibles taux de conversion (1% et moins de molécules isomérisées) afin d'éviter les processus de réadsorption qui viendraient brouiller la distribution en deutérium, rendant ainsi inaccessibles les mécanismes élémentaires. Il est indispensable ensuite d'opérer avec un grand rapport deutérium sur hydrogène dans le mélange réactionnel, afin d'éviter toute dilution isotopique.

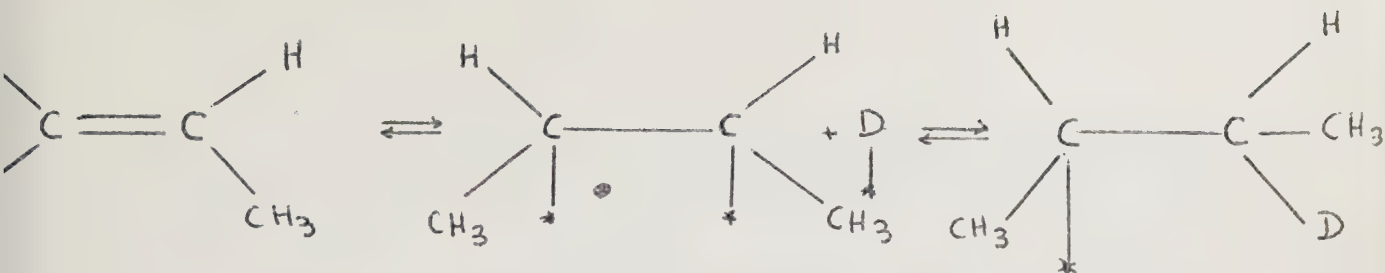
Pour observer commodément l'isomérisation et l'échange au détriment de l'hydrogénation, C_3D_6 est utilisé comme agent traceur (*). En échangeant ses deutériums avec les hydrogènes présents sur la surface du catalyseur, il fournit le deutérium et élimine en partie l'hydrogène. De plus, sa présence sur la surface ralentit les vitesses des réactions.

Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte des diverses observations expérimentales. On distingue essentiellement :

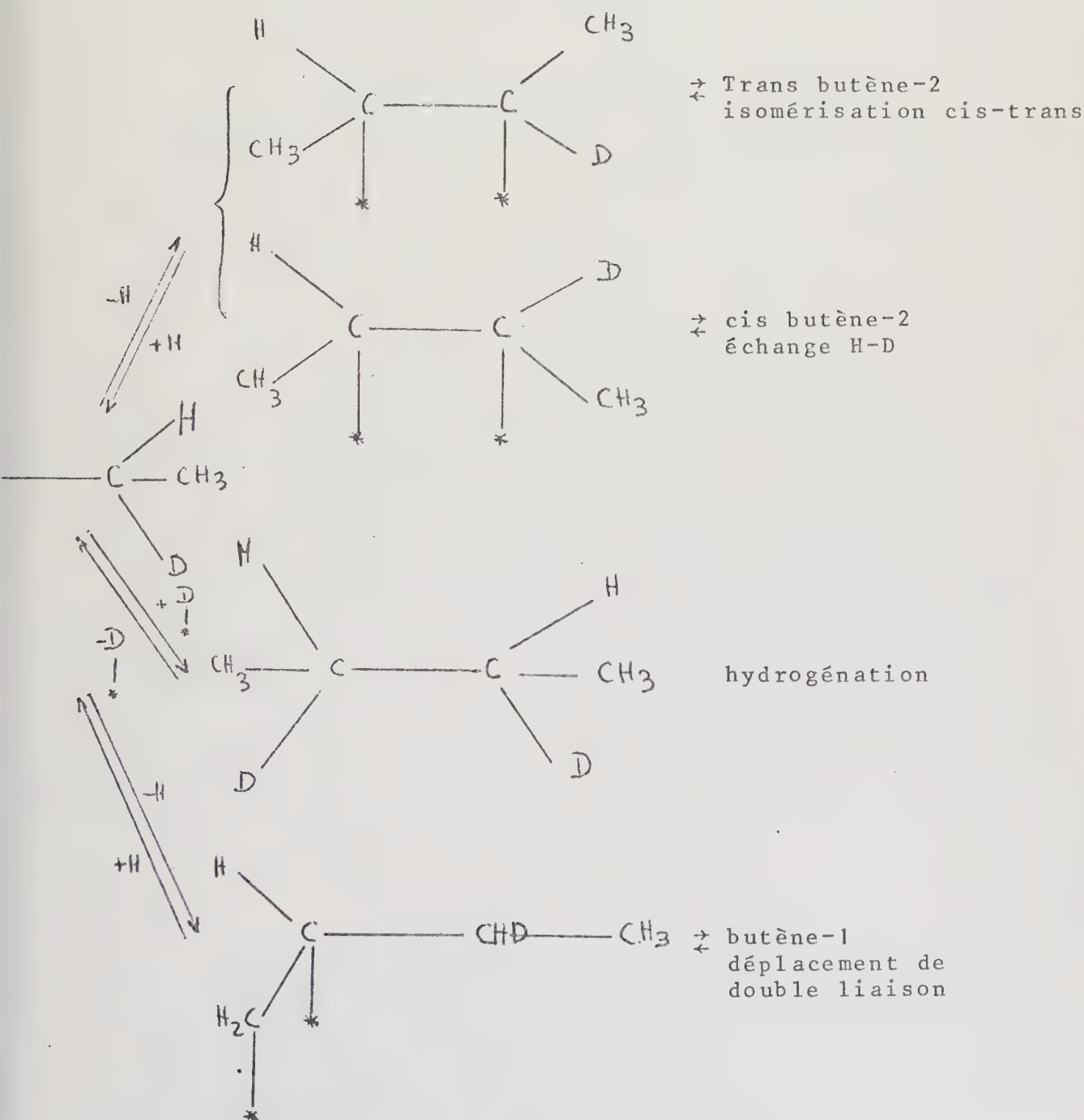
- les mécanismes associatifs, caractérisés par une rupture de la double liaison. Parmi ceux-ci on note le mécanisme associatif répétitif proposé par Horuiti et Polanyi (**) qui fait intervenir un intermédiaire de réaction, à partir duquel il est possible de retrouver toutes les réactions citées plus haut.

(*) R. TOUROUDE, Thèse Strasbourg (1973)

(**) J. HORUITI, M. POLANYI, Trans. Faraday Soc., 30, 1164, (1934)



Intermédiaire

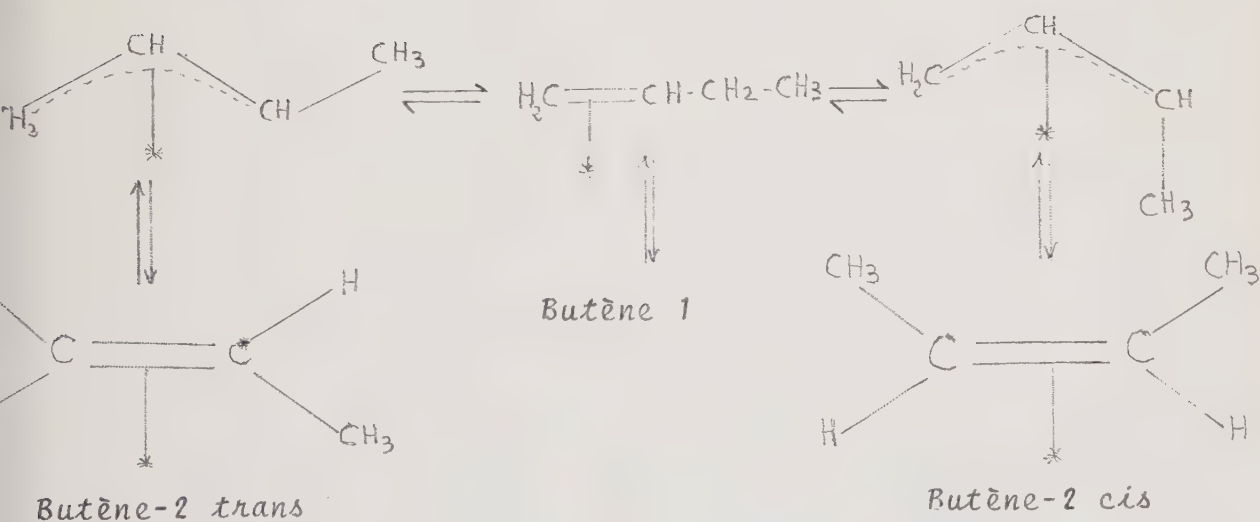


On distingue ensuite les mécanismes de type dissociatifs, caractérisés par une rupture de liaison C-H. Parmi ceux-ci, on note :

- le mécanisme dissociatif vinylique proposé par Farkas et Farkas (*) pour l'échange H-D :



- les mécanismes dissociatifs allyliques. C'est en particulier celui proposé par Rooney et Webb (**) pour expliquer l'isomérisation des olefines. Il fait intervenir une espèce π -allylique ayant pour précurseur une espèce π -oléfinique.



Les mécanismes les plus couramment admis sont celui d'Horviti-Polanyi, associés au mécanisme allylique de Rooney-Webb. Cependant, les arguments avancés pour ce

(*) A. FARKAS, L. FARKAS; J. Am. Chem. Soc., 30, 1164(1934)

(**) J.J. ROONEY, G. WEBB, J. Cat., 4, 602, (1965)

choix (intermédiaire commun à l'isomérisation et à l'hydrogénation, et intervention, par analogie à la catalyse homogène de complexes stables des métaux de transition : espèce π -olefénique, espèce σ -alcoyle et espèce π -allylique) ne résistent pas à l'examen de certains résultats expérimentaux (*).

Il convenait donc de réexaminer ces mécanismes en utilisant de nouvelles techniques d'analyse. C'est dans ce but qu'a été entrepris ce travail, avec utilisation de la spectroscopie microonde.

II.2 DESCRIPTION SOMMAIRE DES EXPERIENCES CATALYTIQUES

La partie catalytique ne fait pas partie, à proprement parler de notre travail. Elle a été entièrement réalisée à Strasbourg par les collaborateurs du Professeur F.G. Gault (**). Néanmoins nous la rapportons brièvement ici pour la compréhension de la suite.

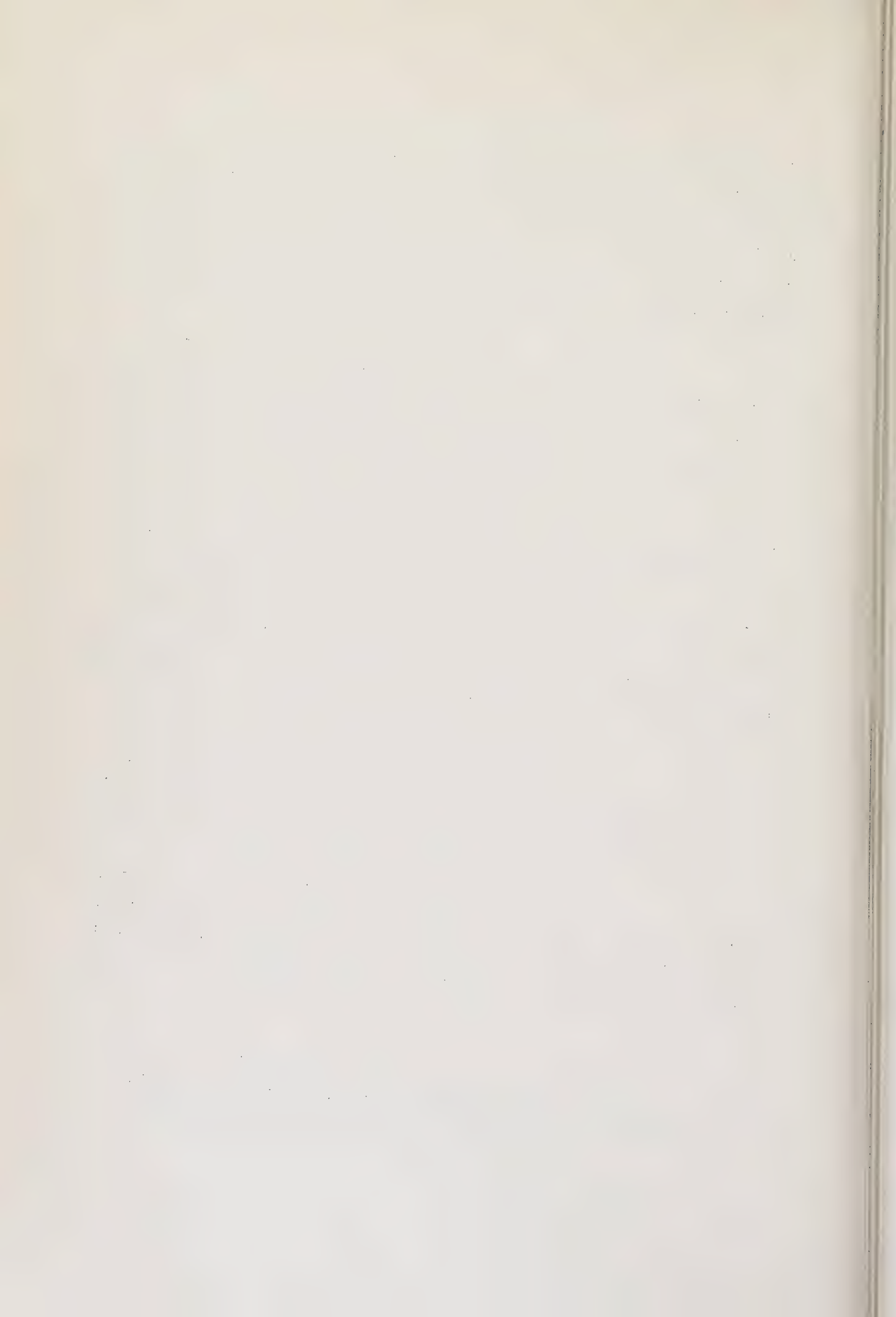
Une réaction comprend trois étapes qui sont :

- la préparation du catalyseur (film métallique ici)
- l'introduction du mélange ($C_3D_6 + C_4H_8$ ou $D_2 + C_4H_8$)
- le piégeage des produits après réaction.

Le mélange recueilli est composé des différents butènes et de propènes deutérés lorsque C_3D_6 est utilisé. On sépare au maximum ces derniers des premiers par distillation fractionnée à $-120^\circ C$.

(*) L. HILAIRE, F.G. GAULT, J. Cat., 20, 267, (1971)

(**) M. LEDOUX, Thèse de spécialité, Strasbourg (1973)



Une analyse par chromatographie en phase gazeuse, avec utilisation d'un détecteur à ionisation de flamme portant sur une très petite quantité de produit permet de déterminer les teneurs en Butène 1, cis Butène 2 et trans Butène 2. Celles-ci permettent de calculer le taux de conversion d'isomérisation (rapport de la quantité d'isomères formée sur la quantité de produit initiale).

Les trois butènes sont séparés alors par chromatographie préparative puis analysés séparément par spectromètre de masse. On obtient ainsi pour chacun l'histogramme de répartition en deutérium (* non deutéré, monodeutéré ...). Les résultats déjà obtenus à Strasbourg avaient été déduits de l'étude de cet histogramme. En effet, aucune technique autre que la spectroscopie micro-onde ne permet, dans le cas de ces expériences, de situer exactement la position des atomes de deutérium dans la molécule.

La quantité de produit sur laquelle portent les expériences sont trop faibles pour être analysées par spectrométrie R.M.N. même avec accumulations de spectre.

La spectrométrie de masse, si elle donne le nombre de deutériums que portent les molécules, ne permet pas leur positionnement, comme en marquage au ^{13}C , du fait de réarrangement H-D dans les ions.

Enfin, les éventuelles techniques de micro-analyse sont peu envisageables du fait de la nature gazeuse des produits.

Parmi les principaux résultats obtenus à partir de cet histogramme, on peut avancer principalement

(*) F.G. GAULT, C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc., 57, 1781 (1961)

l'isomérisation cis-trans directe (sans introduction de Deuterium), le fait que les butènes 2 ne s'échangent pas, et la forte présomption d'un échange vynylique du butène 1 sur film de Fer (*). Les premiers ont été déduits directement (pas ou peu de Deutérium dans l'histogramme), tandis que le dernier était suggéré par le nombre d'hydrogènes rapidement échangeables dans diverses oléfines (C_2H_4 , $CH_2=CH-R$). Il est important de remarquer qu'on obtenait souvent ainsi des hypothèses très probables, mais impossibles à démontrer.

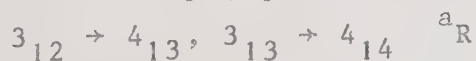
La spectroscopie microonde intervient donc à ce stade de l'expérience comme l'unique méthode permettant une analyse hyperfine de chacun des butènes (seul le trans Butène 2 n'est pas analysable, car apolaire). Elle permet, comme nous l'avons vu dans la première partie de notre travail, la localisation très précise des sites de deutérioration et la distribution relative en ces sites avec une bonne précision.

II.3 ANALYSE MICROONDE DES PRODUITS ISSUS DES REACTIONS CATALYTIQUES

Les transitions caractéristiques des molécules à étudier que nous avons sélectionnées, pour effectuer les différentes mesures analytiques se sont révélées être les transitions qui avaient été publiées par les spectroscopistes pour servir de support à l'interprétation des spectres observés. Notre sélection s'est limitée, après observation, à choisir les transitions :



dans un premier temps, puis :



de la forme "skew" du butène 1 et de ses dérivés deutériés.

(*) R. TOUROUDE, Thèse - Strasbourg (1973)



Pour le cis butène 2, qui ne possède qu'une composante du moment dipolaire, nous avons choisi les transitions de type ^bQ :

$$5_{05} \rightarrow 5_{14} (Q^b)$$

puis les Q^b suivantes :

$$9_{18} \rightarrow 9_{27} \text{ et } 10_{19} \rightarrow 10_{28} (^bQ)$$

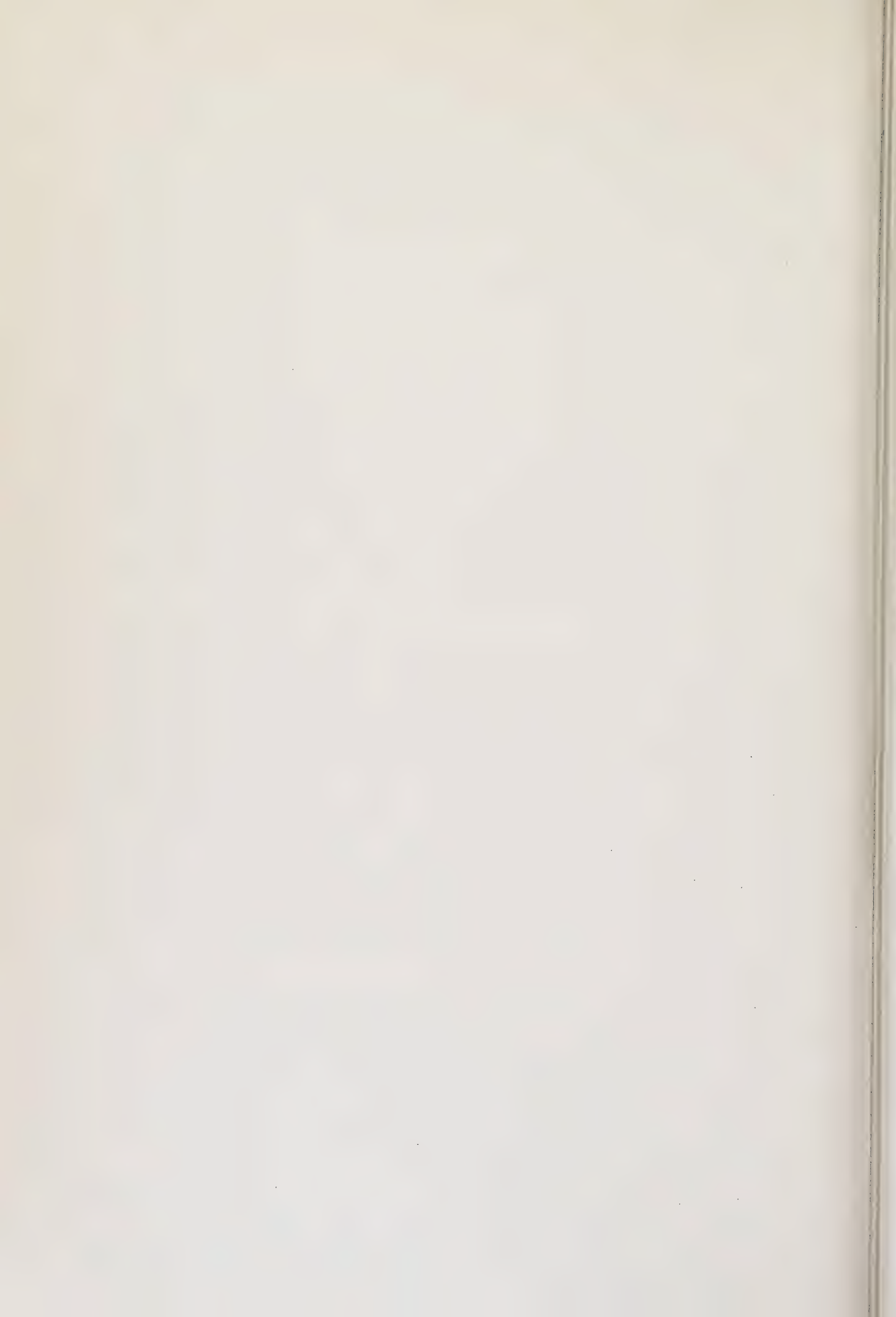
Ces diverses transitions ont été observées en bande Q (18-26GHz), et en bande R (26-40GHz). Les positions des transitions correspondantes des espèces deutériées ont été calculées à partir de la structure proposée pour le butène 1 (*) et à partir des constantes de rotation de chacune des espèces isotopiques pour le cis butène 2, données dans la littérature (**).

Les spectres de rotation des molécules à détecter sont intrinsèquement peu intenses. Les butènes sont des molécules peu polaires ($\mu_{\text{total}} < 0,5D$). De plus le butène 1 se présente dans les mélanges sous deux formes rotamères : Une forme "cis" (25%) et une forme "skew" (75%) tandis que le cis butène 2 voit chacune de ses transitions éclater du fait de la rotation interne des groupements "méthyl". Il a fallu optimiser le fonctionnement du spectrographe pour travailler dans des conditions maximales de sensibilité. Cette optimisation a été faite à partir des résultats obtenus dans la première partie de notre travail.

La température est baissée au maximum ($-70^\circ C$). La pression totale est choisie entre 60 et 100mT. Le niveau de puissance utilisé correspond à des intensités de courant cristal comprises entre 80 et 150µa. Nous avons vérifié qu'il n'y avait pas de problème d'adsorption des gaz sur les parois de la cellule pendant la durée des analyses.

(*) S. KONDO, E. HIROTA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc. 28, 471, (1968)

(**) S. KONDO, Y. SAKURAI, E. HIROTA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc., 34, p. 231, (1970)



Pour les dosages, nous avons utilisé la méthode des aires précisée dans la première partie de notre travail. En ce qui concerne l'analyse des butènes 1, aucune correction n'a été appliquée aux aires, l'influence des différents facteurs étant nettement inférieure aux erreurs de mesures.

Pour le butène 2, il convient de tenir compte de certains de ces facteurs. En effet les substitutions isotopiques affectent les propriétés de symétrie de la molécule (au sens de la théorie des groupes). De ce fait, le nombre de transitions du multiplet dû à la rotation interne ainsi que leur poids statistique changent d'une molécule à l'autre. Les valeurs des paramètres correspondants sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Molécule	Transition utilisée	$\lambda_J(\chi)$	g_I	ν_0
DO	$9_{18} \rightarrow 9_{27} (EE)$	0,72	0,53 ₅	32130,2
1D1	" (A ₁)	0,72	0,5	31301,7
2D1 (3D1)	$10_{19} \rightarrow 10_{28} (E)$	0,78	0,25	32993,7
4D1	$9_{18} \rightarrow 9_{27} (A_1)$	0,68	0,25	31259,1
4-5D2	" (EE)	0,725	0,525	30836,3

Un contrôle des résultats est effectué en comparant les teneurs en espèces non substituées et en espèces monodeutérées obtenues d'une part par spectrométrie de masse et d'autre part par spectrométrie microonde. L'accord a toujours été bon.

RESULTATS ET CONCLUSIONS

Les principaux résultats des analyses se rapportant aux réactions faites sur film de Fer et de Nickel sont rassemblées sur les tableaux pages 76 à 79.

Nous nous bornerons ici à rapporter les principales conclusions qu'ont apportées ceux-ci en nous efforçant de distinguer plus particulièrement, ceux obtenus par la spectroscopie microonde.

D'une manière générale, les résultats obtenus sur film de Fer et film de Nickel sont assez proches.

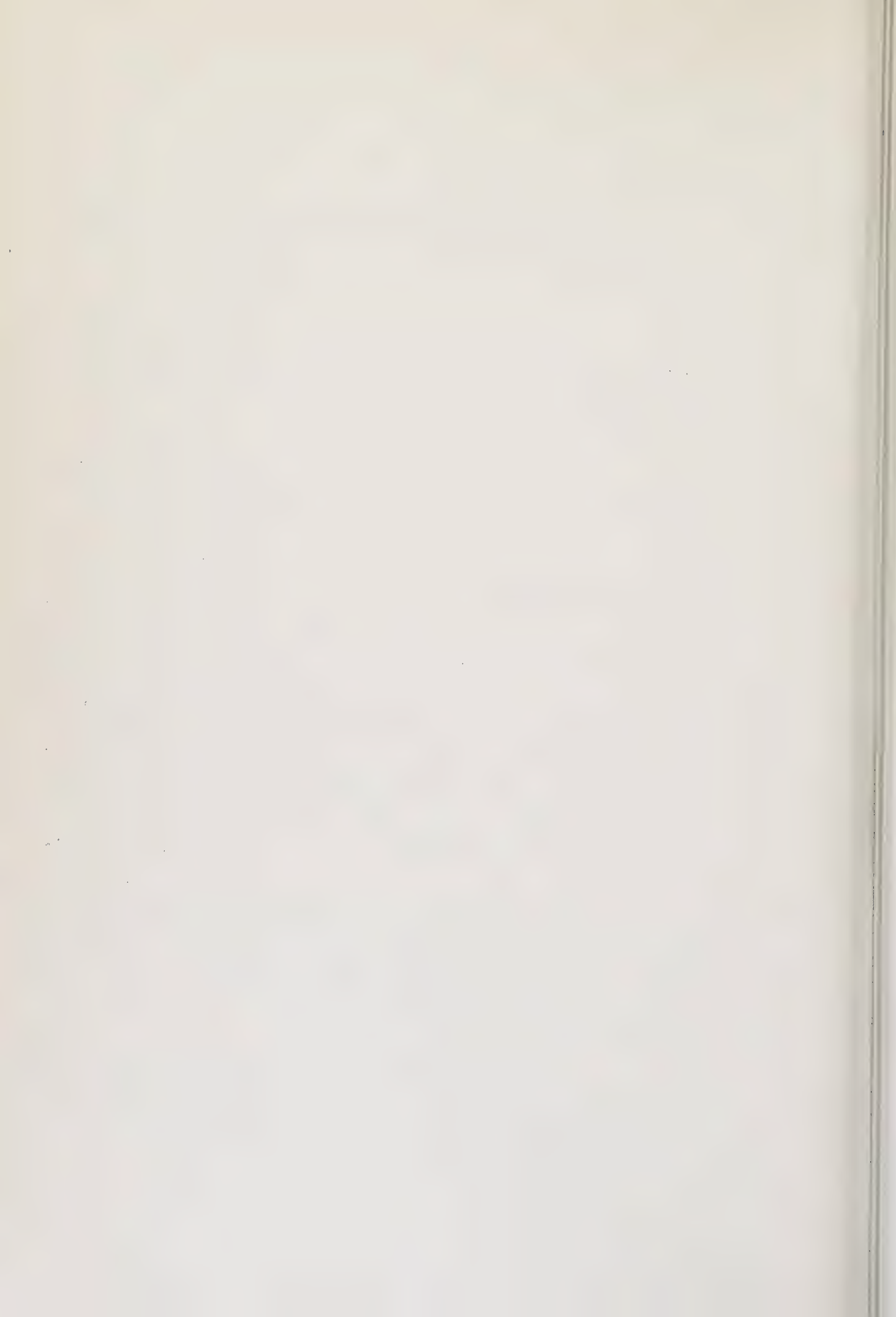
ECHANGE DES BUTENES

La spectrométrie de masse avait montré que les butènes 2 ne s'échangent pas. En ce qui concerne l'échange du butène 1 en présence de C_3D_6 , on constate que le deutérium se retrouve en position vynilique sur le carbone 2 à 100% pour le Fer. L'analyse des molécules bideutérées montre que les deux autres hydrogènes échangeables sont aussi vyniliques, l'hydrogène trans en C_1 étant deux fois plus réactif que l'hydrogène cis.

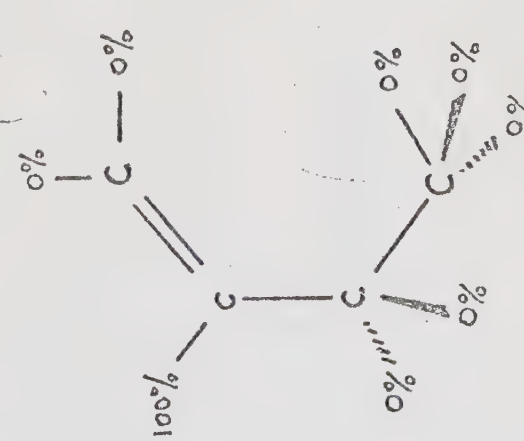
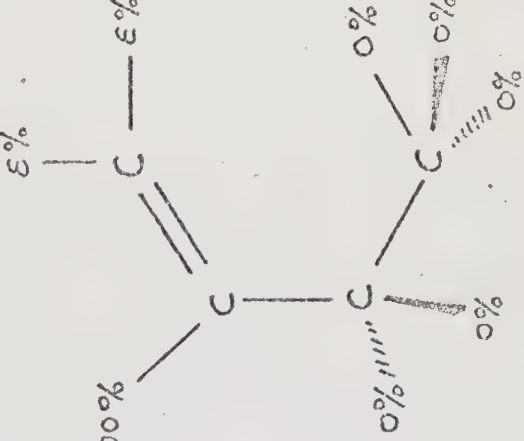
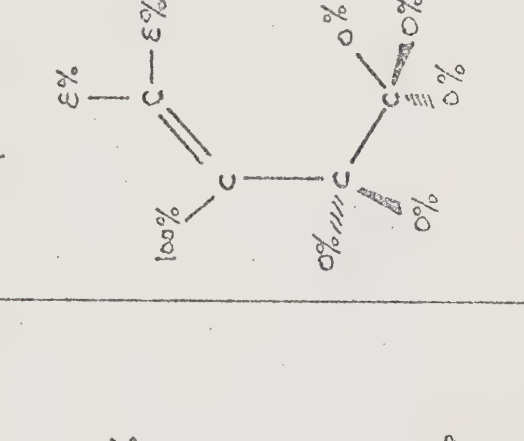
Ce résultat se transpose aisément pour le Nickel. Nous notons cependant dans ce cas un échange moins rapide, ainsi qu'une moins grande différence de réactivité entre l'hydrogène du carbone 2 et ceux du carbone terminal (85% du deutérium sur le carbone 2).

Nous en concluons que les seuls hydrogènes réactifs dans l'échange du butène 1 sont les hydrogènes vyniliques avec, en présence de C_3D_6 , un ordre de réactivité



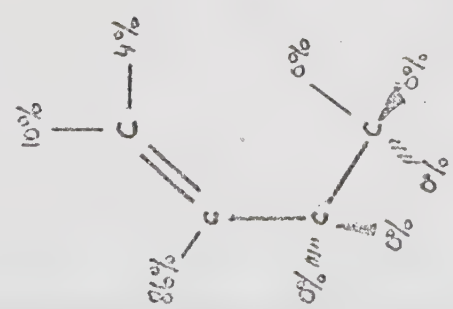
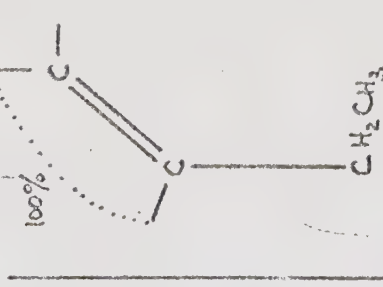
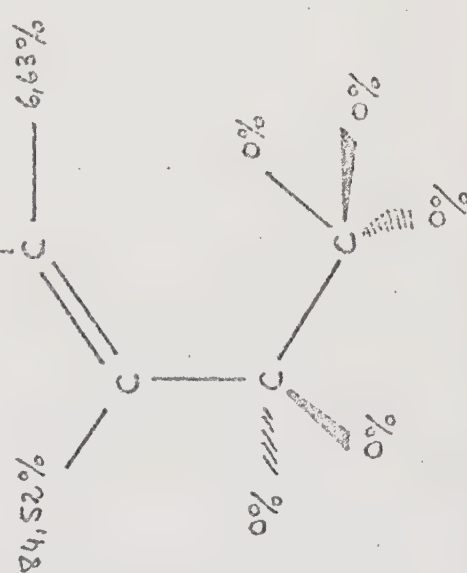
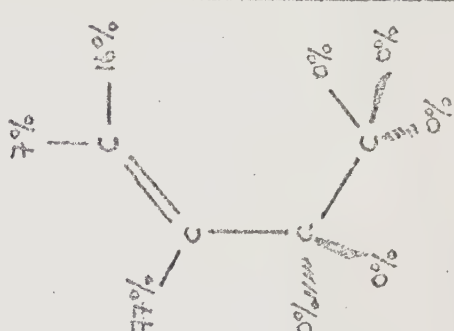
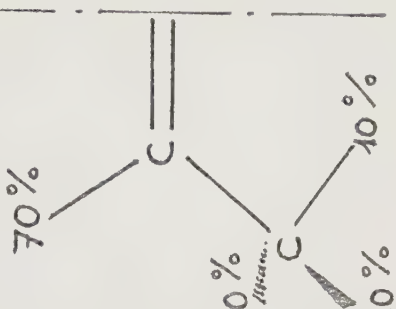


Butène-1 + C₃D₆ sur film de Fe à -37°C

film : 13 mg, $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 15,6$, -37°C temps : 8' échange du butène-1 : 4,7 % d₁	film : 25 mg, $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 16$, -37°C temps : 6' échange du butène-1 : 17 % d₁	film : 26,5 mg, $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 20$, -37°C temps : 4' échange du butène-1 : 59 % d₁ 18,7 % d₂
Etude micro-onde (Limite de détection en bande Q) 	Etude micro-onde (Bande Q) 	Etude micro-onde (Bande Q) 

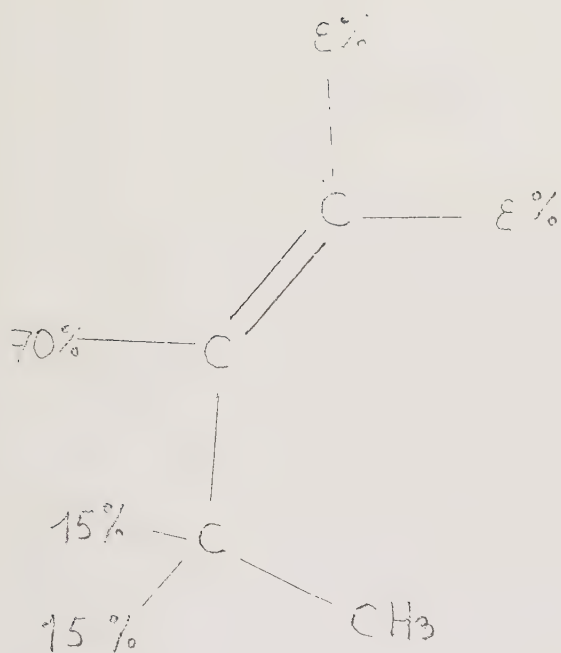
Poids du film : 20,5 mg Rapport pression : $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 15$ Temps : 8 mn Température : -35,5°C		
Contenu en deutérium des trois molécules par spectro de masse		
Butène-2 trans : 97,46 %		Butène-1 : 0,49 %
d₀ d₁ d₂ d₃ d₄ d₅ d₆ d₇ d₈ 99,6 % 0,4 %	Pas d'analyse car pas assez de produit	d₀ d₁ d₂ d₃ d₄ d₅ d₆ d₇ d₈ 0 % 5,1 % 16,9 % 19,4 % 29,8 % 18,7 % 3,7 % 2,9 % 3,4 %
Analyse micro-onde		
NEANT Pas de moment dipolaire pour le butène-2 trans	(Bande R) 0% 0% 0% axe de symétrie 100%	(Bande R) Pas assez de produits pour analyser les d₄. Mais nous avons observé une grande quantité de d₅ en position 1, 2, 3, 4, 5, soit : CD₂ = CD CD₂ - CH₃

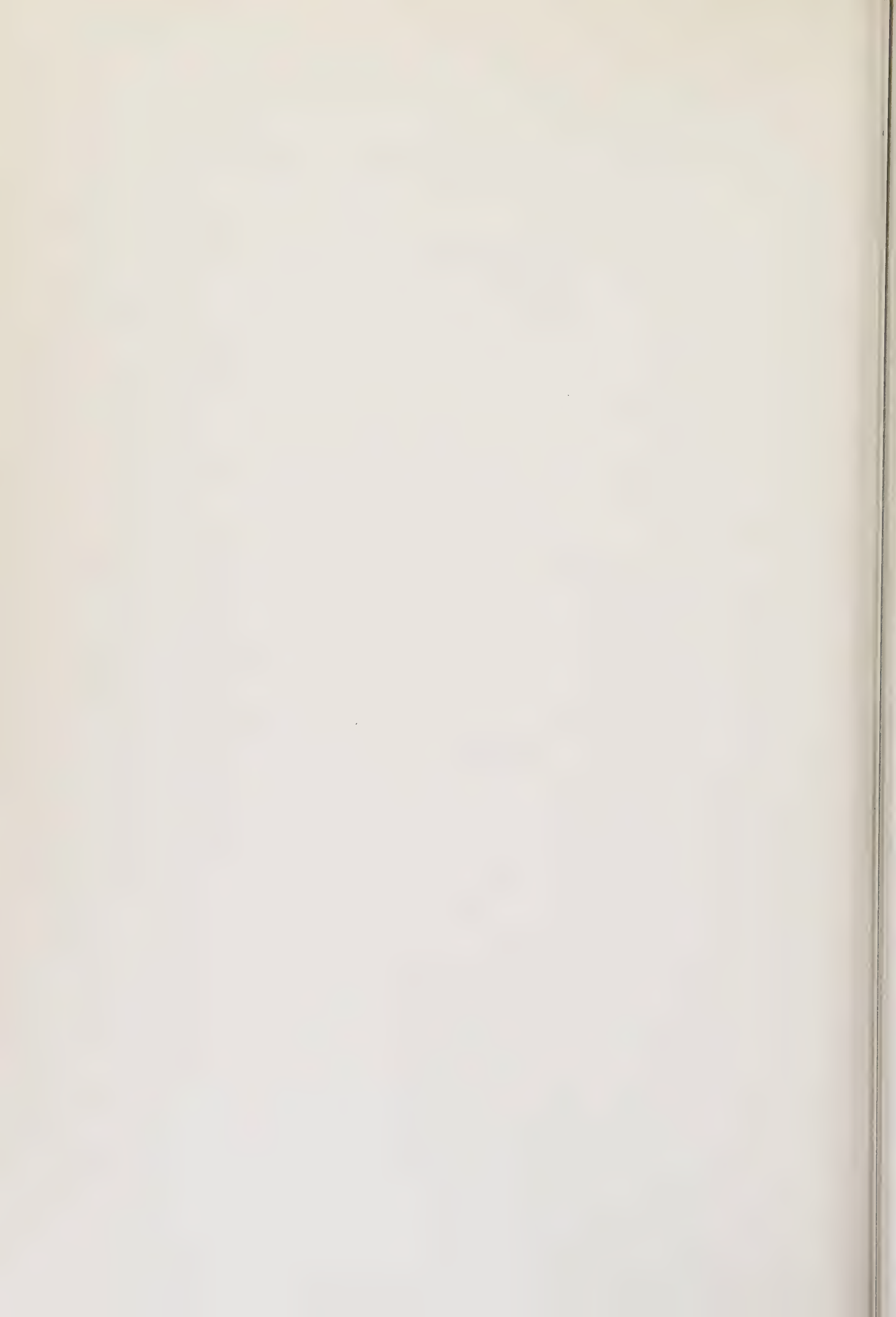
Butène-1 + C₃D₆ sur film de Ni et butène-1 + D₂

Film: 24,75 mg ; $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 16$; 0°C Temps : 11' Echange du butène-1 : 37 % d₁ 10 % d₂	Film : 10 mg ; $\frac{C_3D_6}{C_4H_8} = 15$; + 23°C Temps : 15'30" Echange du butène-1 : 10,5 % d₁	Film : 9,6 mg ; $\frac{D_2}{C_4H_8} = 11$; -84°C Temps : 3' Echange du butène-1 : 33 % d₁
Etude micro-onde (Bande Q)  	Etude micro-onde (Bande R) 	Etude micro-onde Bande R Butène-2 cis  

Trans-butène 2 + C₃D₆ sur film de Ni

3 manipulations accumulées
isomérisation en butène 1
Etude microonde (bande R)





Un point intéressant est à remarquer à propos des expériences sur Nickel. L'utilisation de D_2 au lieu de C_3D_6 provoque une inversion de réactivité des hydrogènes H-1 et H-2, l'hydrogène H-3 étant toujours beaucoup plus réactif.

Ces résultats démontrent d'une manière certaine pour la première fois la validité du mécanisme dissociatif vynylique proposé il y a plus de quarante ans par Farkas and Farkas pour expliquer l'échange des olefines.

ISOMERISATION DES BUTENES

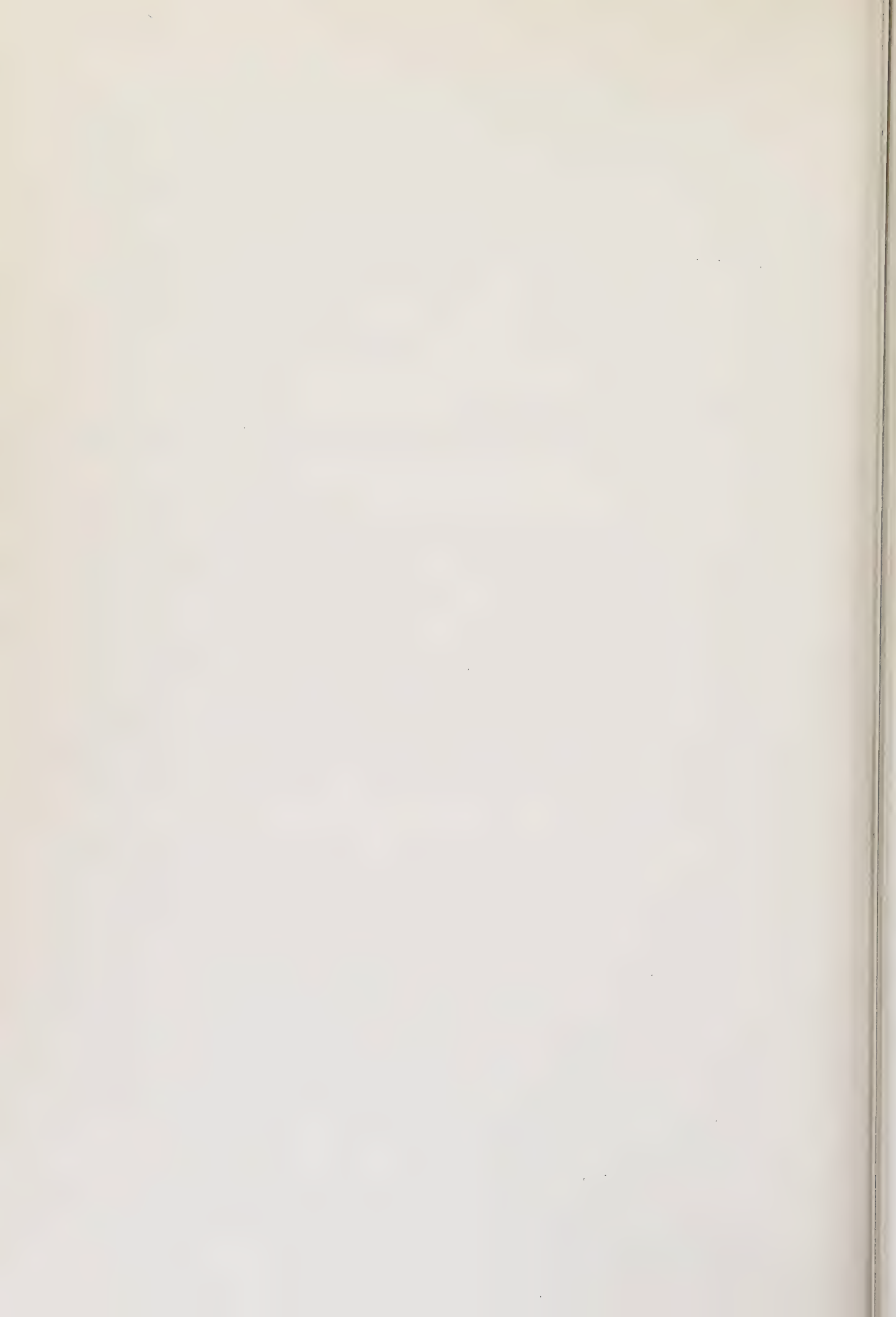
Nous avons surtout étudié cette réaction sur film de Nickel.

a - Migration de double liaison

Dans l'expérience faite à partir du Butène 1 avec taux de conversion assez important, la comparaison des distributions obtenues pour le butène 1 échangé et le cis butène 2 isomérisé sont très similaires. Ceci montre que les molécules de cis butène 2 deutériées proviennent pour la plus grande partie d'une réadsorption du Butène 1 échangé, suivie d'une isomérisation en cis butène 2. Des calculs plus précis montrent cependant un léger écart de distribution en deutérium.

L'isomérisation dans le sens cis ou trans butène 2 en butène 1 est tout à fait semblable puisque la distribution du butène-1 monodeutérié obtenu par isomérisation est très similaire à celle que l'on observe pour le butène 1 échangé lors d'une réaction à partir du butène 1 ; Les β olefines ne s'échangeant pas, il y a d'abord isomérisation directe en butène 1. Ce dernier s'échange alors très rapidement, l'échange des α olefines étant beaucoup plus rapide que l'isomérisation. On note cependant la présence de deutérium en position allylique 4 et 5 en quantité non négligeable.

Tout ceci montre que la migration de double liaison se fait par deux mécanismes parallèles : le premier, qui est



prépondérant, est une migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène sans introduction de deutérium. Le deuxième qui introduit le deutérium en position allylique 4 et 5, est vraisemblablement un mécanisme π -allylique.

b - Isomérisation cis-trans

L'isomérisation cis-trans conduit à deux espèces non deutérées et deux deutérées. L'isomère d_1 , marqué sur le carbone 2 est le résultat d'un mécanisme associatif non répétitif (adsorption de l'oléfine, addition d'un atome de deutérium pour former le radical semi hydrogéné libre rotation autour des liaisons C_1-C_2 puis deshydrogénation et désorption de l'oléfine). Au contraire l'isomère d_0 , dont la quantité ne dépend pas du rapport D/H est formé par un mécanisme direct.

Le résultat le plus frappant de ces différentes études mis à part le mécanisme d'échange, est le fait qu'on ne trouve que peu ou pas de preuve d'existence du mécanisme associatif répétitif proposé par Horviti et Polanyi, qui était le plus couramment admis jusqu'à présent. Ils concrétisent d'une manière éclatante la puissance de la méthode et la sélectivité des informations qu'elle apporte.

Nous nous devons de préciser qu'à côté des expériences qui sont rapportées ici, nous avons participé à plusieurs autres études qui ne sont pas achevées actuellement. Ce sont en particulier le cas des réactions d'échange et d'isomérisation des butènes sur film de palladium et de platine, ainsi que des réactions d'échange et d'isomérisation des butènes sur métal supporté (Fer, Nickel, palladium sur ponce au silice).

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

THE JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
LONDON
1913

TROISIEME PARTIE

LA SPECTROMETRIE MICROONDE A MODULATION PAR DOUBLE
RESONANCE

INTRODUCTION

La spectroscopie microonde double résonance a connu un essor considérable ces dernières années du fait de l'intérêt qu'elle présente pour l'interprétation des spectres des molécules compliquées (*) ou comme méthode d'analyse chimique (**). Les spectrographes utilisent couramment des cellules de très grandes longueurs (jusqu'à trente mètres). Cela est possible car la modulation double résonance élimine la présence de l'électrode Stark. La sensibilité est évidemment importante ; en revanche, les manipulations des échantillons gazeux demeurent d'autant plus difficiles que les cellules sont plus longues. Ceci concerne en particulier l'évacuation des échantillons et les problèmes d'adsorption. L'augmentation des réflexions microondes posent par ailleurs d'autres problèmes.

Dans les spectrographes conventionnels, la cellule étant montée en transmission, les deux ondes pompe et sonde sont envoyées dans un guide d'onde unique qui constitue la cellule. Seule l'onde sonde doit parvenir au détecteur. On élimine l'onde pompe en disposant un jeu de filtres devant le détecteur. Il est évident que l'utilisation de niveaux de puissance pompe importants exige qu'on augmente corrélativement l'efficacité de ces filtres pour maintenir l'amplitude du signal parasite qui en résulterait après détection, inférieure au niveau de bruit que produit le détecteur. Malgré toutes les précautions qu'on puisse prendre, ces fuites sont à l'origine d'une perte de sensibilité des spectrographes, et la limitent en pratique.

Il revient à Lee et White (***) d'avoir proposé une solution originale à ces problèmes sous la forme d'une

(*) R.C. WOODS III, A.M. BONN, E.B. WILSON Jr
The Rev. of scient. Inst., 37, 1966, 917/933

(**) J. VOLPICELLI, O.L. STIEFVATER, G.W. FLYNN
Contrat NASA CR-967, Décembre 1967

(***) M.C. LEE, W.F. WHITE, The rev. of Scient. Instr.
43, n° 4, (1972)

configuration de cellule compacte utilisant deux cavités résonantes. Le rapport volume sur surface est élevé. L'adsorption des gaz sur les parois de la cellule est ainsi grandement diminuée, et on améliore considérablement l'efficacité du pompage.

D'autre part, l'utilisation de deux interféromètres Fabry Perot pour les résonateurs permet d'obtenir de grandes longueurs de parcours effectives sans poser de problèmes particuliers pour les réflexions. Enfin, leur disposition relative assure par construction un bon découplage des deux circuits microondes pompe et sonde.

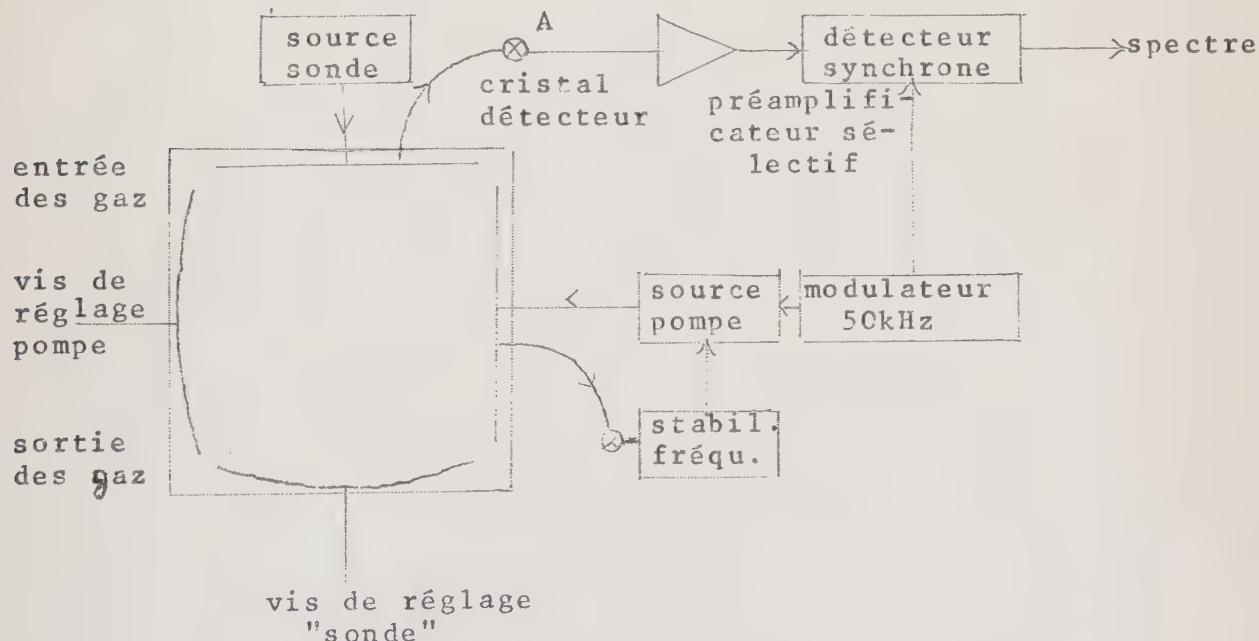
Pour apprécier réellement les avantages pratiques de cette configuration et ses possibilités comme détecteur de gaz, nous nous sommes proposé d'en étudier en détail le fonctionnement, et notamment de l'utiliser avec des niveaux de puissance pompe très supérieurs à ceux que les inventeurs avaient eux-mêmes manipulés.

Le gain de sensibilité peut être important suivant les conditions expérimentales choisies. Nous les discutons dans cette partie. Les expériences nous ont de plus permis d'observer et de définir "un effet de saturation sonde" qui, à notre connaissance n'avait pas encore été rapporté dans la littérature concernant la double résonance.

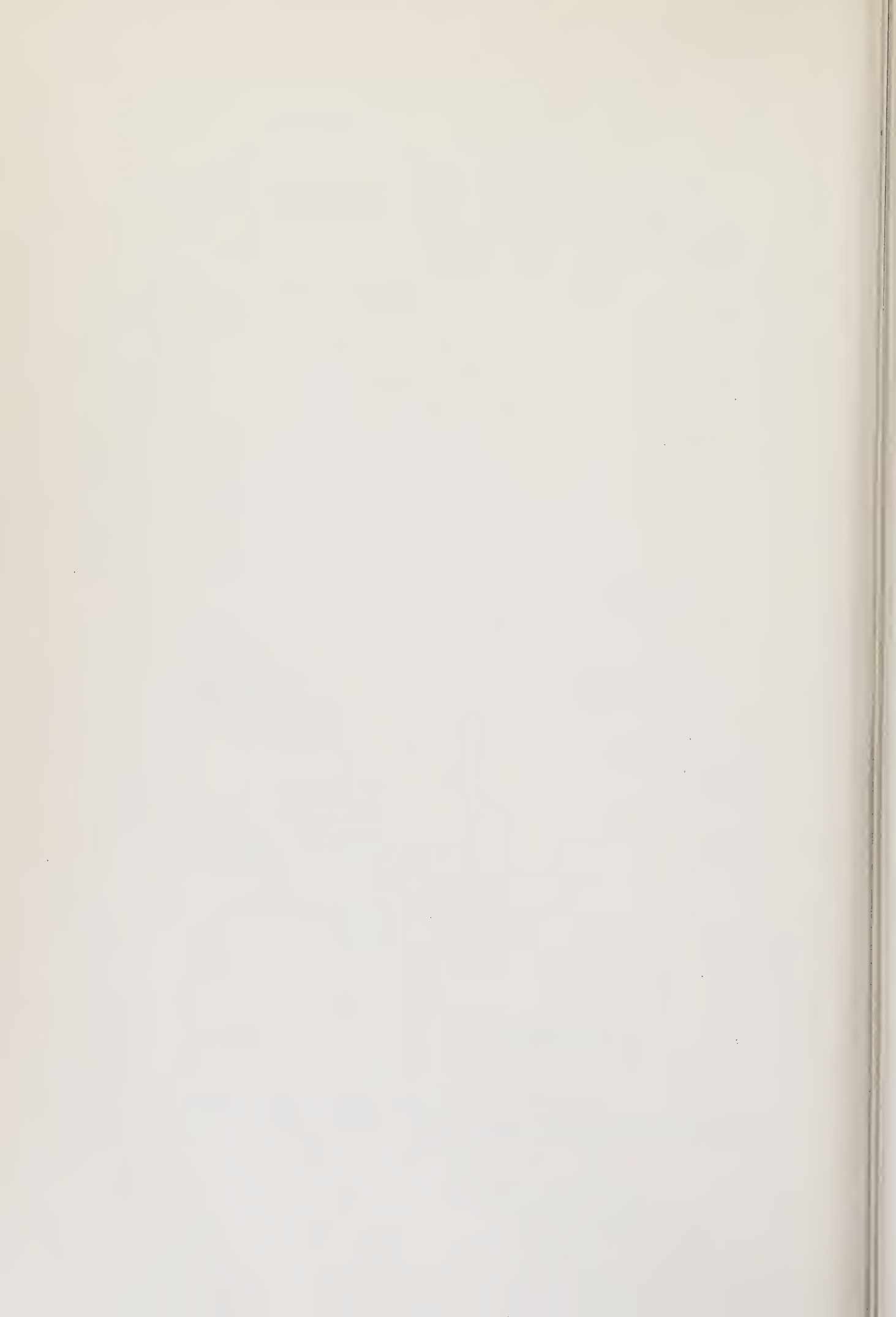
III-1 LA CELLULE DOUBLE RESONANCE A DEUX CAVITES

DESCRIPTION DU SPECTROMETRE

Le spectromètre est essentiellement composé de deux résonateurs Fabry-Perot, situés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Le premier appartient au circuit de pompe, et résonne à la fréquence de la pompe. Le second fait partie du circuit d'observation. Cette configuration est, dans ses grandes lignes, celle déjà utilisée par Lee, et décrite dans la figure ci-dessous. Nous avons choisi de disposer le couplage des résonateurs de manière à ce que les champs électriques sonde et pompe soient perpendiculaires. Ceci devrait assurer un meilleur découplage respectif de ces circuits que celui proposé par Lee (champs électriques parallèles)

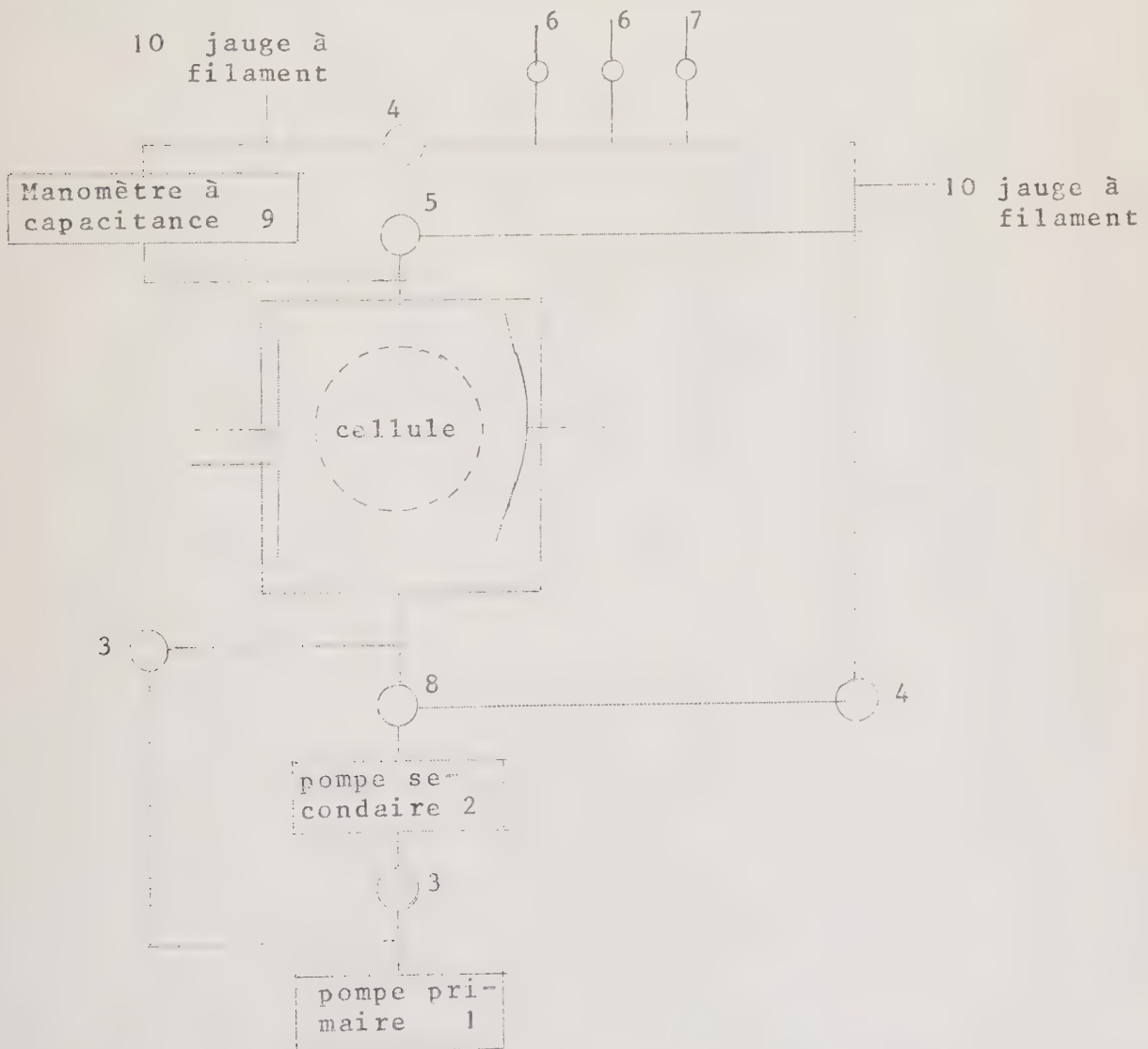


Disposition générale du spectromètre double résonance à cavité



a - La cellule est un cube d'acier inoxydable, de 25cm de côté, contenant les deux résonateurs. Ceux-ci sont composés chacun d'un miroir plan fixe et d'un miroir sphérique mobile au moyen d'une vis micrométrique. La connexion de la cellule aux sources microondes se fait par l'intermédiaire d'iris de couplage circulaires, placés à proximité du centre du miroir plan. L'étanchéité au vide est assurée par des joints torriques en viton et par des fenêtres de mica (voir figures pages 87,88,89)

b - Le circuit de pompage et d'introduction des gaz est décrit dans la figure ci-dessous :



Disposition générale du spectromètre double résonance à cavité



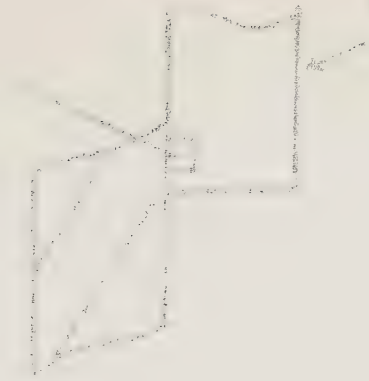


Diagram of the shield

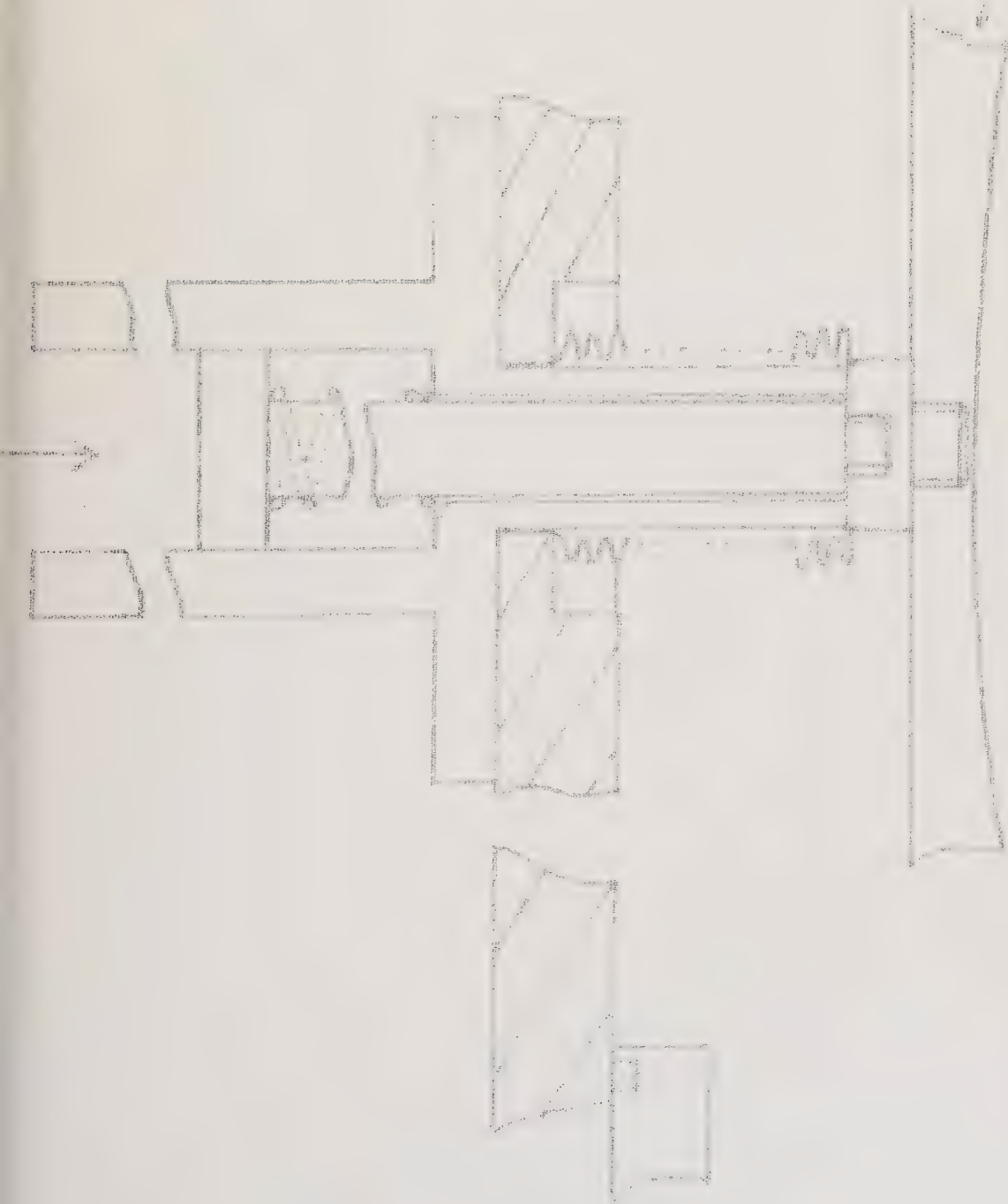


plan de la cellule

plan
d'éléments

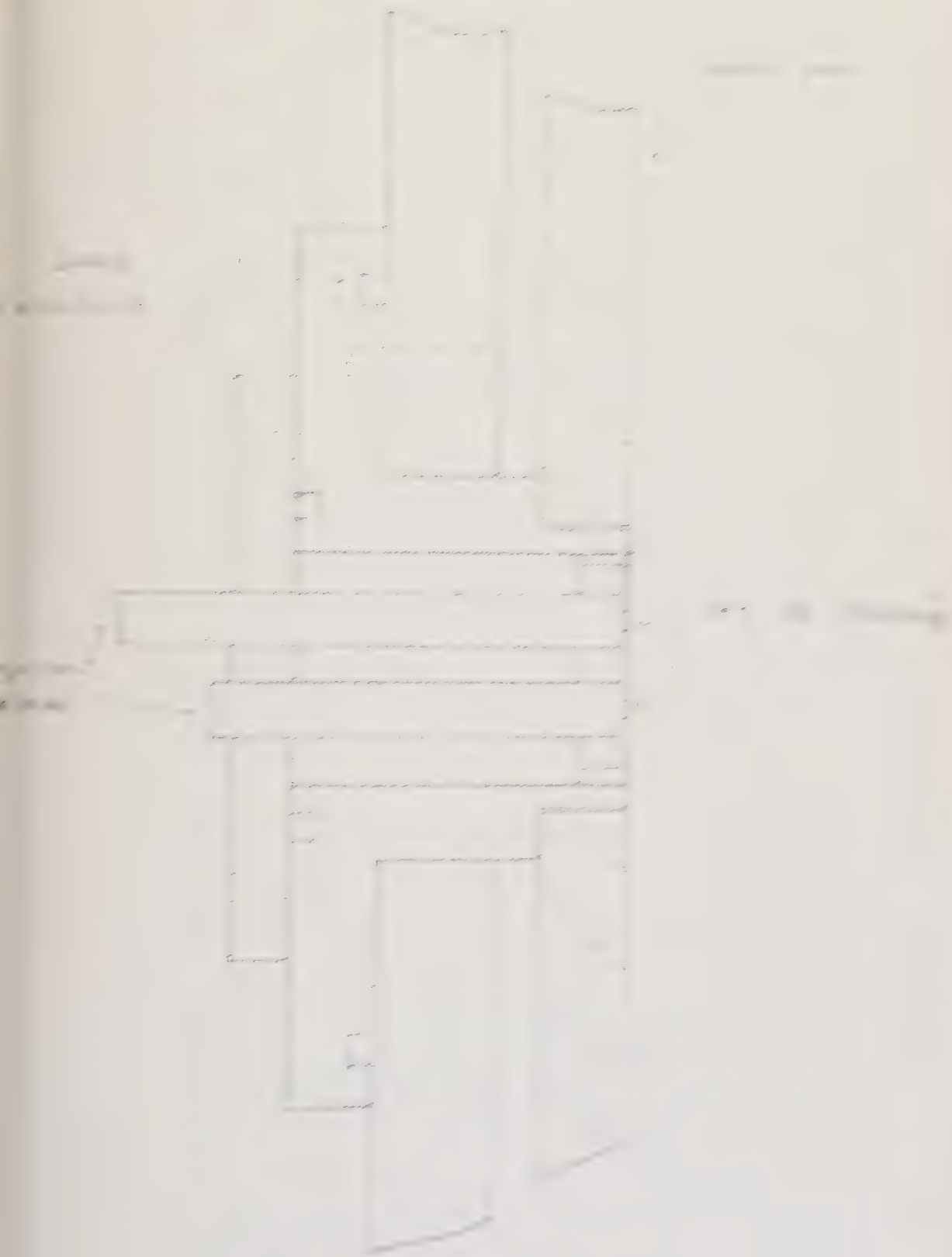


miroir
sphérique





PROPOSED





NOMENCLATURE TECHNIQUE

- 1 - Pompe primaire bi-étagée à lest d'air LEYBOLT (D6)
débit à 760T : $6\text{m}^3/\text{h}$.
- 2 - Pompe secondaire à diffusion d'huile, refroidie par eau
LEYBOLT (Leyboldiff 170)
Débit d'air à 10^{-3} torr: 170l/s
Un vide limite de 10^{-8} est obtenu par adjonction en série
en amont de la pompe d'un baffle à chapeau refroidi par
eau, et d'un piège sphérique alimenté en air liquide
- 3 - Vannes
- 4 - Robinets-vannes à soufflet LEYBOLT
- Robinet-vanne de dosage (fuite réglable) LEYBOLT, à réglage
de précision superposé à un robinet tout ou rien
- 5 - Passage pour l'introduction des gaz, formé d'une transition
verre métal, suivi d'un robinet verre, à graisse, et,
d'un rodage femelle en verre.
- 7 - Passage métallique pouvant servir de connexion avec une
cartouche de gaz, ou une station de stockage de gaz
- 8 - Vanne à soufflet à passage droit LEYBOLT
- 9 - Manomètre à capacitance (GRANDVILLE-PHILIPS) permettant une
mesure directe de pression comprise entre 10^{-3} et 10torr
avec la précision du millitorr pour les basses pressions
Ce manomètre est utilisé exclusivement à la mesure
des pressions des échantillons gazeux introduits dans la
cellule.
- 10 - Jauges à vide à filament L.K.B., utilisées pour le contrôle
du vide. Elles fonctionnent en lecture directe pour l'air
entre 10^{-4} et 100Torr.

c - Circuit d'observation sonde

La source sonde utilisée est la même que celle utilisée en modulation par effet Stark, et dont la disposition est décrite dans le paragraphe I-1.

Après réglage de la fréquence désirée, on accorde ensuite la cavité en observant la résonance sur le cristal détecteur A (voir figure page 85)

d - Circuit de modulation (pompe)

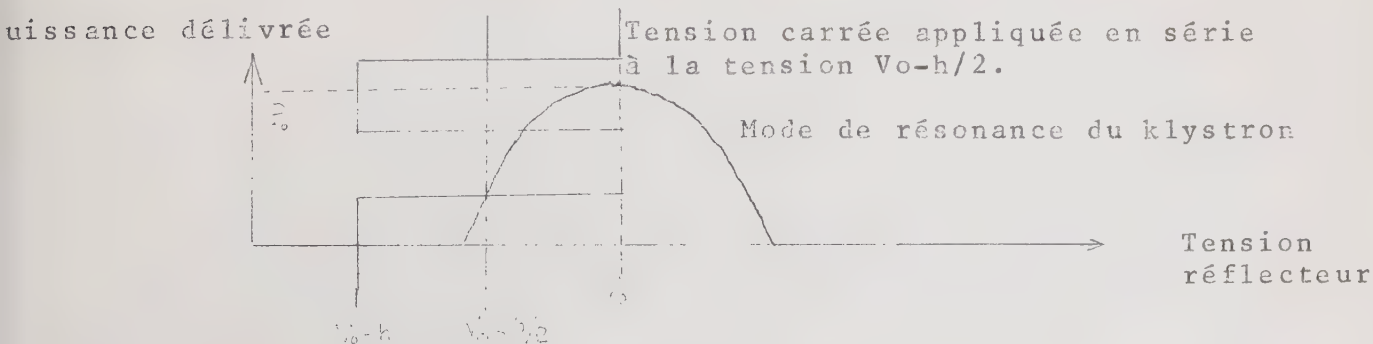
Dans le but d'obtenir pour la pompe des puissances élevées (de l'ordre du Watt), nous avons utilisé comme source pompe un amplificateur T.P.O. de marque FERISOL, alimenté lui-même par un klystron VARIAN X13 travaillant en bande X. L'ensemble ainsi constitué est susceptible de fournir 3 Watts en sortie.

d-1 Modulation du klystron

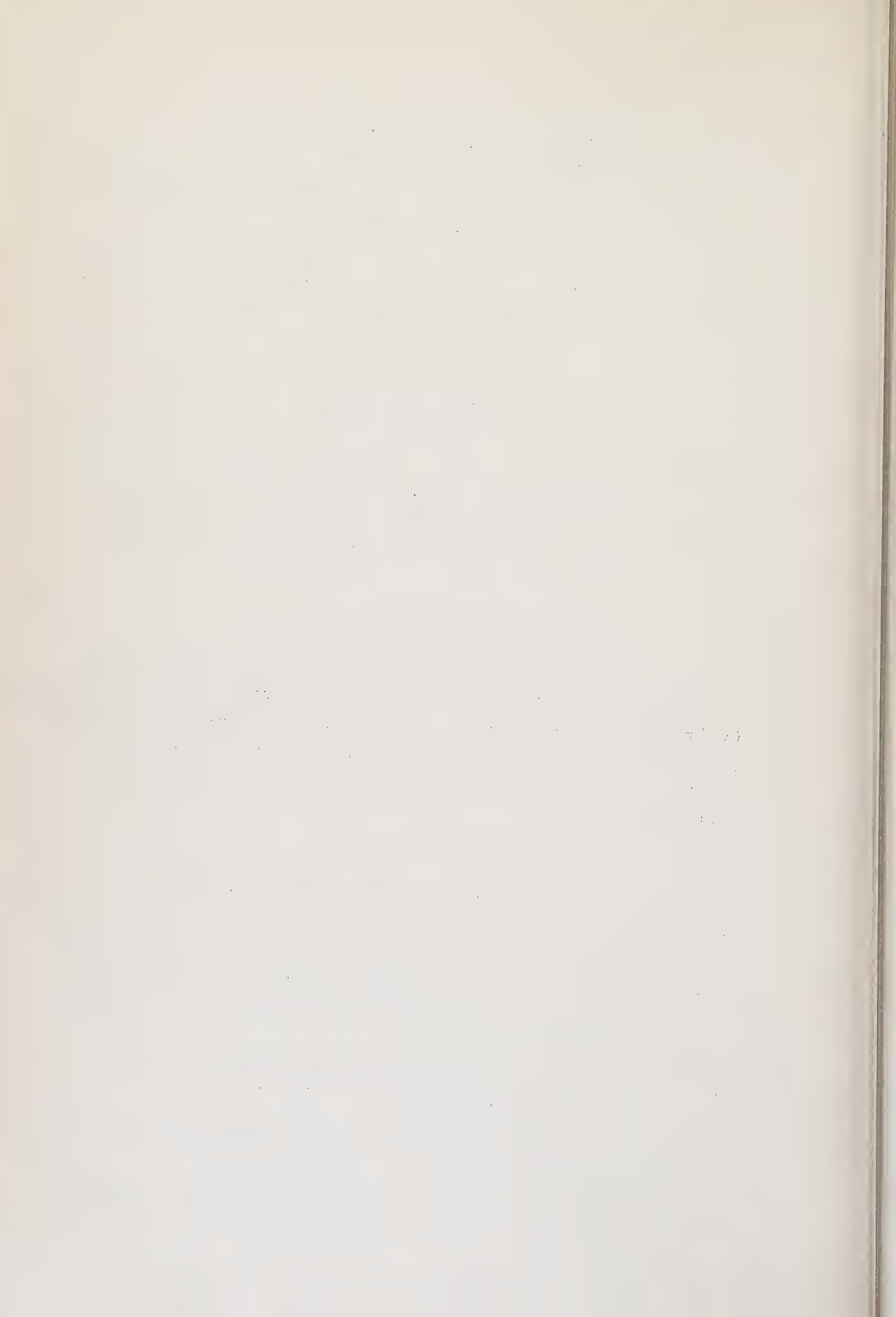
La modulation du klystron s'obtient en appliquant sur la tension réflecteur une tension carrée de grande amplitude (voir figure ci-dessous). Si V_0 est la valeur de la tension qu'il faut appliquer au réflecteur pour que le klystron délivre la fréquence f_0 désirée, il suffit d'afficher comme tension réflecteur :

$$V_R = V_0 - h/2$$

et de la moduler par des tensions valant alternativement $-h/2$ et $+h/2$, pour que, pendant une demi-période la tension réflecteur atteigne V_0 , et V_0-h pendant la demi-période suivante. Pour une valeur de h suffisamment grande, le klystron délivrera alors la puissance P_0 pendant une alternance, et une puissance nulle pendant la suivante.

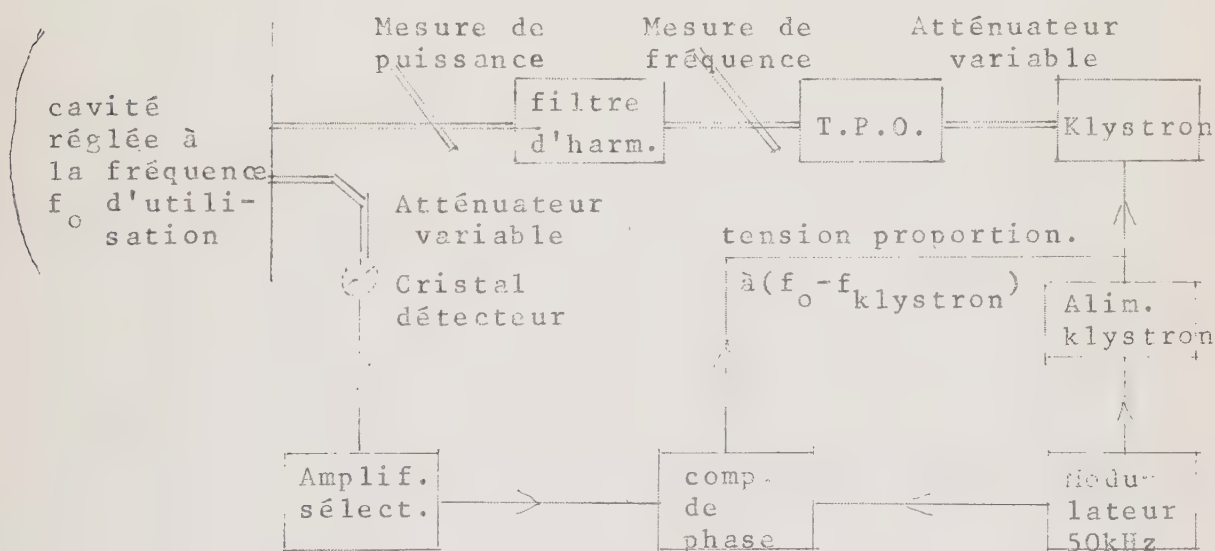


Modulation du klystron



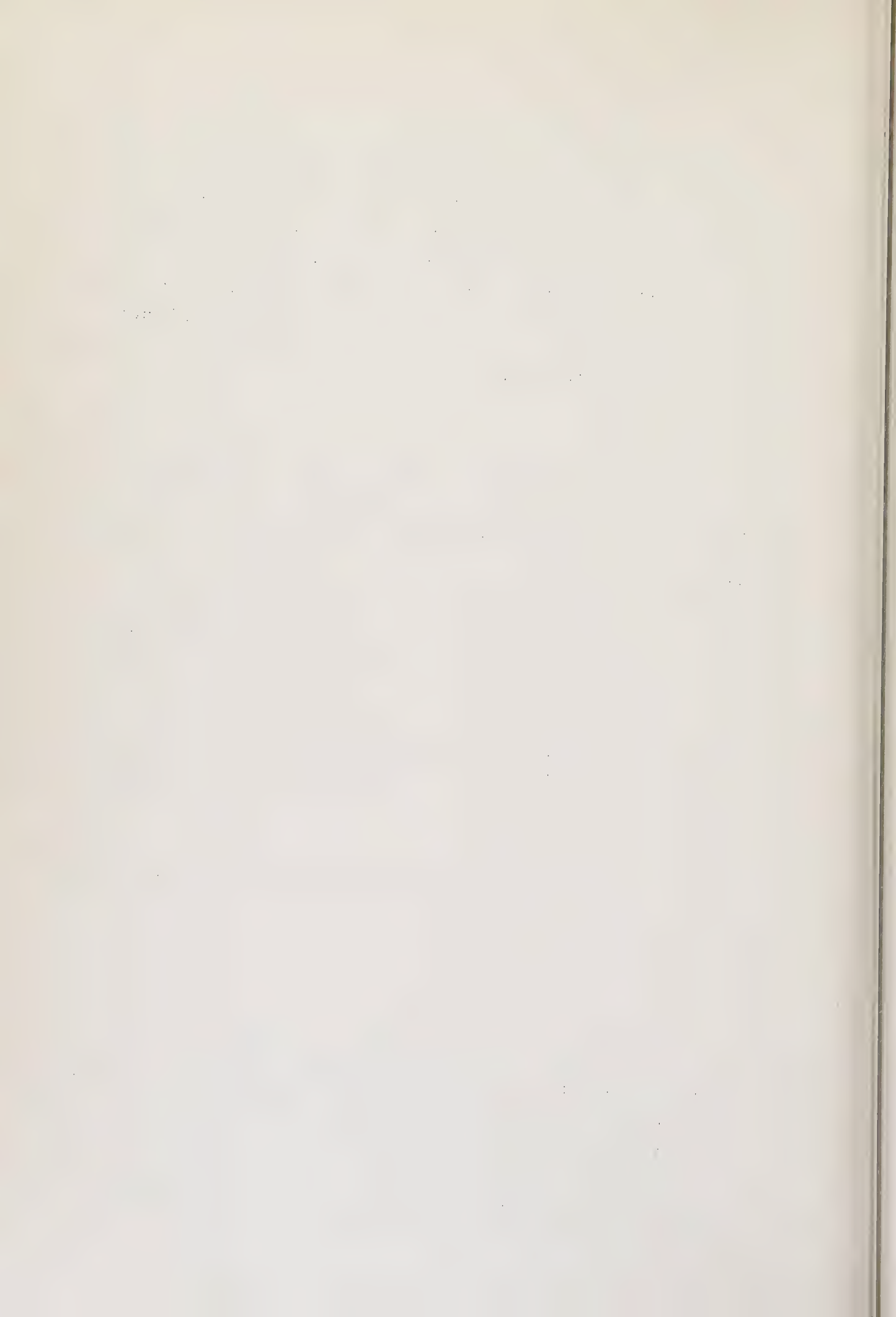
d-2 Stabilisation de la fréquence du klystron

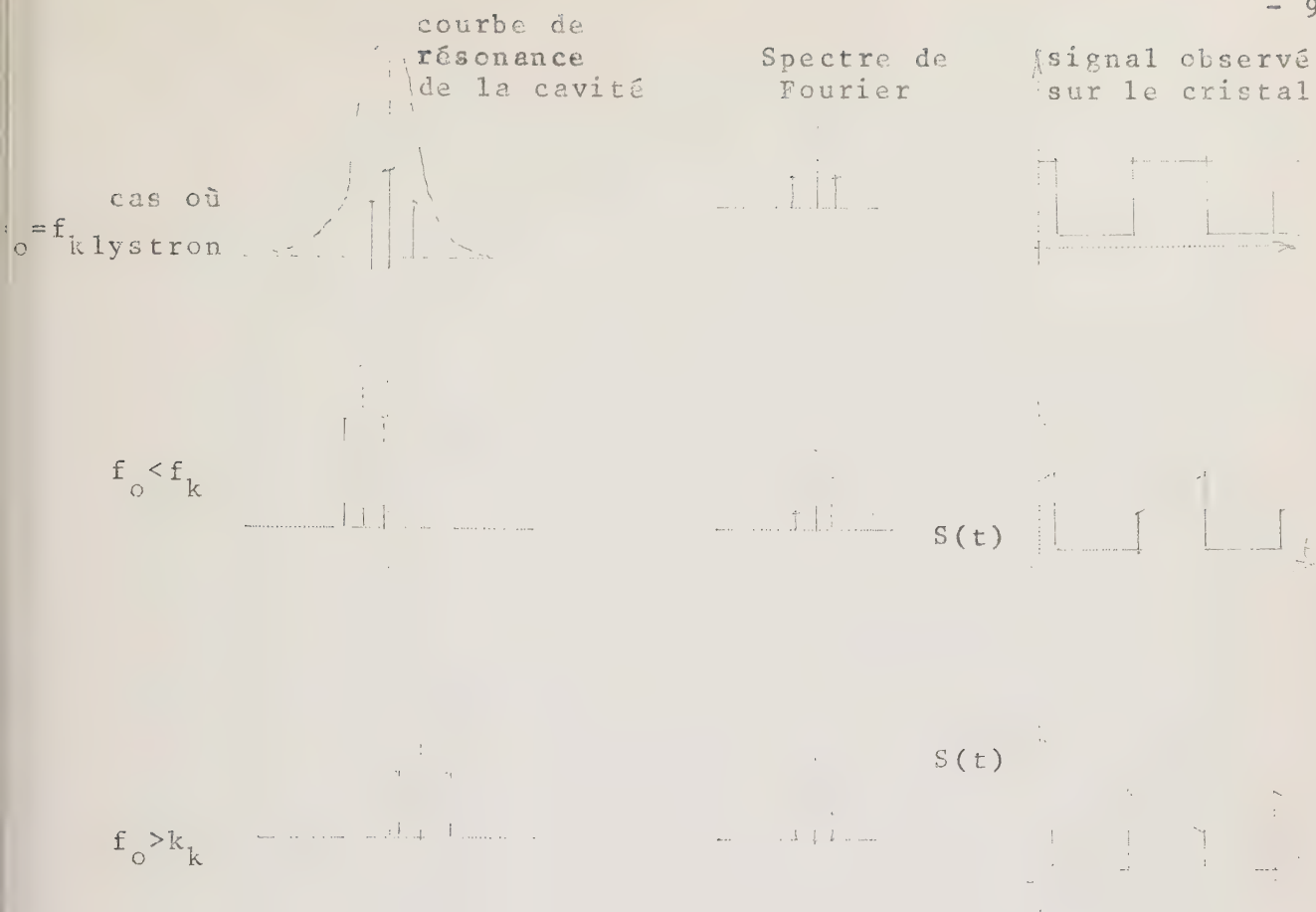
Compte-tenu de l'accuité de la résonance de la cavité, il est nécessaire que les fréquences du klystron et de la cavité soient maintenues égales. Nous avons donc réalisé une stabilisation de fréquence asservissant celle du klystron sur celle de la cavité, en créant une boucle d'asservissement à partir de la courbe de réponse de la cavité (voir figure ci-dessous)



: Boucle d'asservissement de la fréquence "pompe"

L'asservissement repose sur l'idée que l'onde microonde modulée en amplitude est transmise par la cavité sans distorsion de phase des bandes latérales si la fréquence de la porteuse est rigoureusement égale à celle du circuit résonant. Dans le cas contraire, l'écart de phase que l'on mesure par un comparateur de phase est proportionnel à la différence des fréquences désignées précédemment.





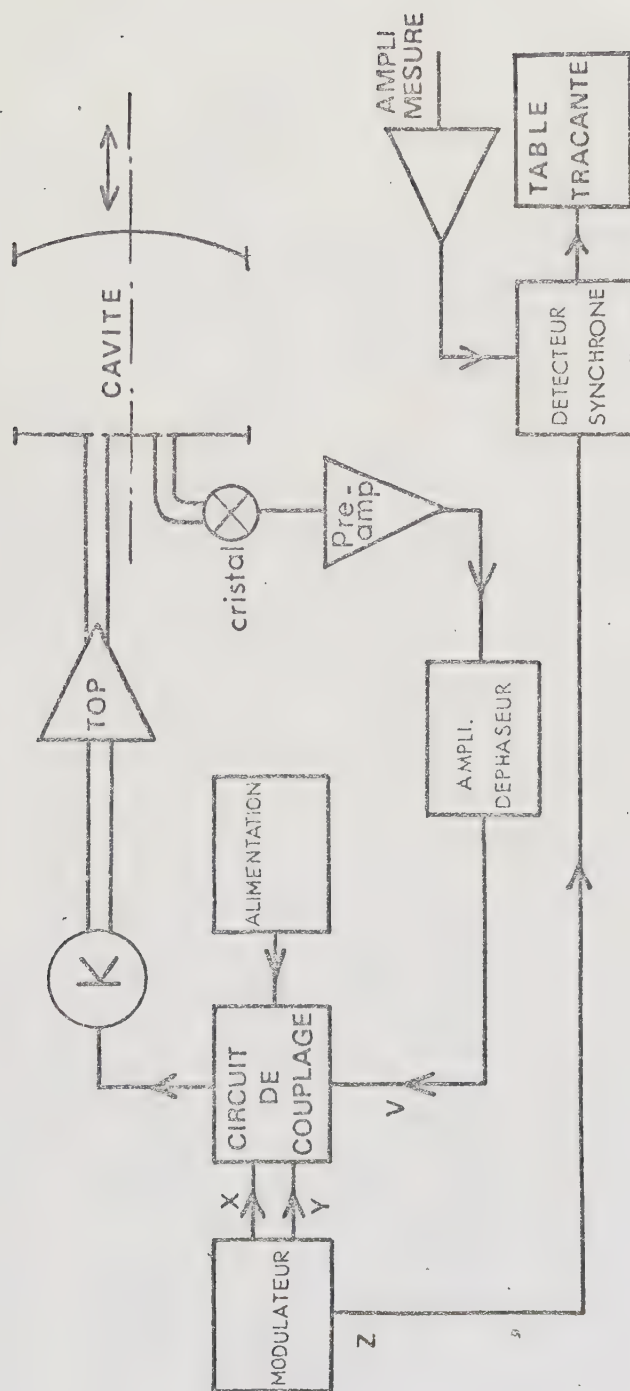
*Distorsion de phase des bandes latérales
de l'onde du klystron modulée en amplitude*

Les schémas électroniques sont donnés dans les
figures pages 94, 95, 96.

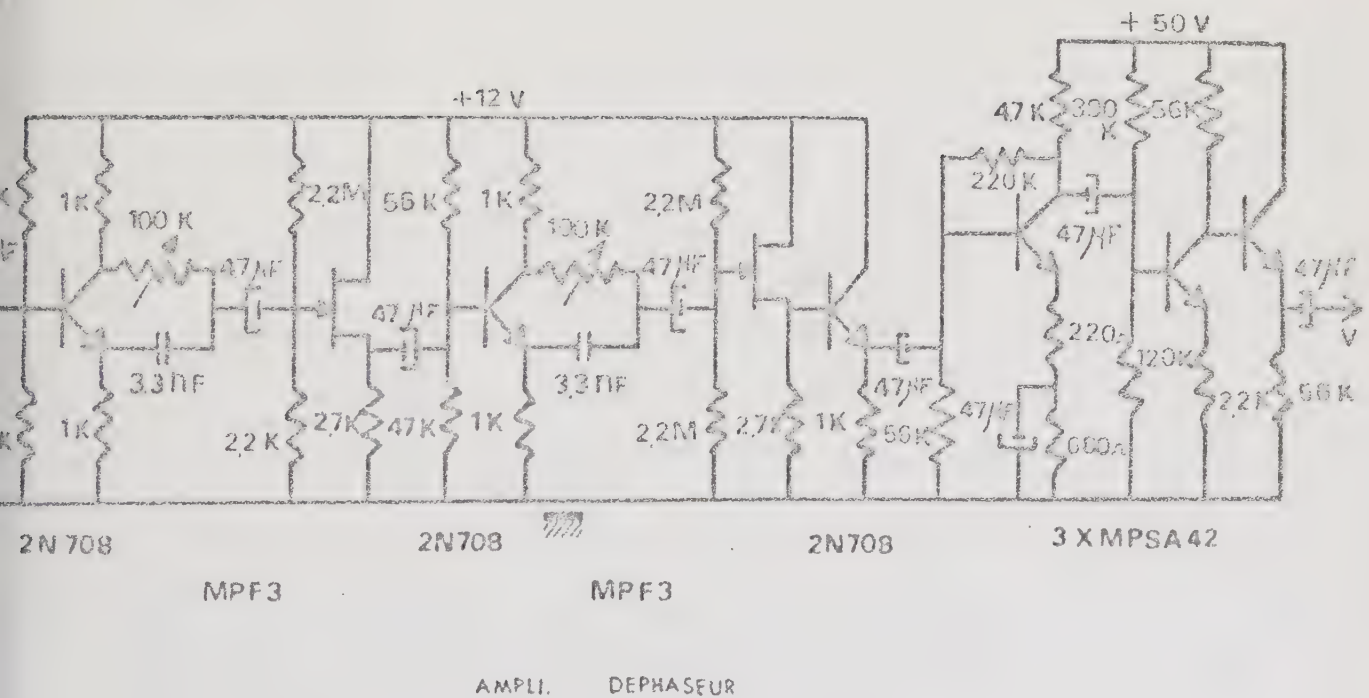
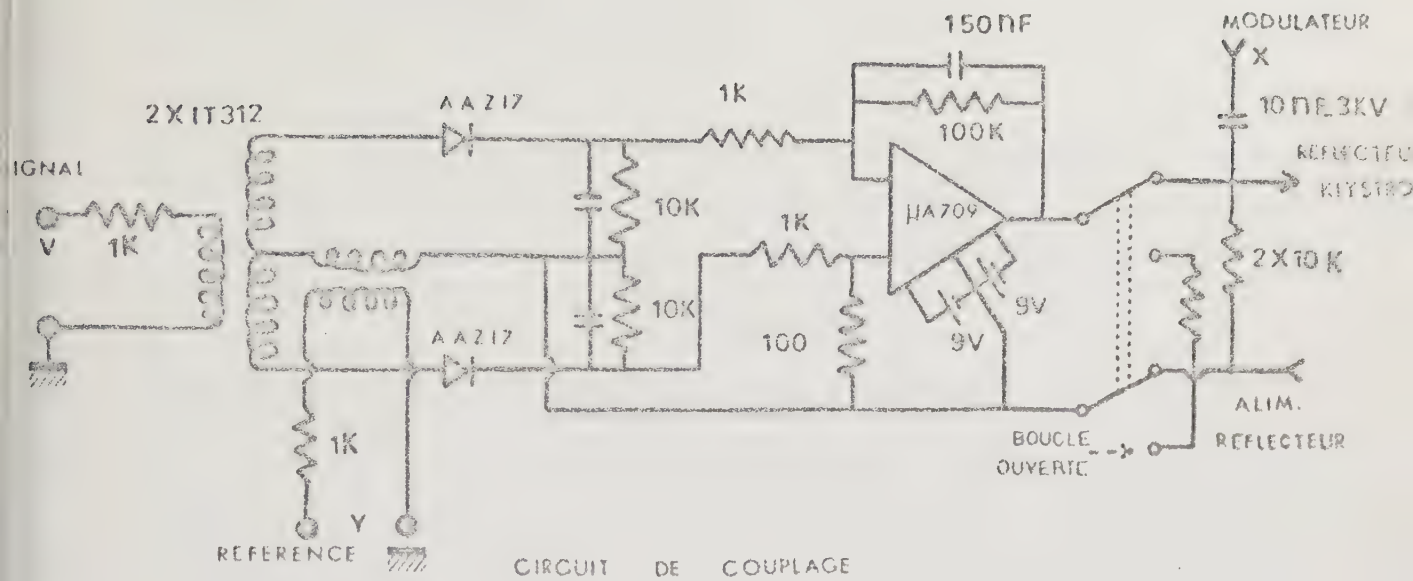
Cette boucle d'asservissement permet un balayage
de la fréquence pompe d'une dizaine de MHz autour de la fré-
quence initialement choisie. Il suffit d'agir sur la vis
micrométrique de la cavité et de mesurer la fréquence du
klystron par des moyens électroniques comme ceux décrits dans
la notice d'utilisation du compteur HEWLETT-PACKARD n° 524D et
du tiroir "Transfert oscillator" HP 540B, que nous utilisons.

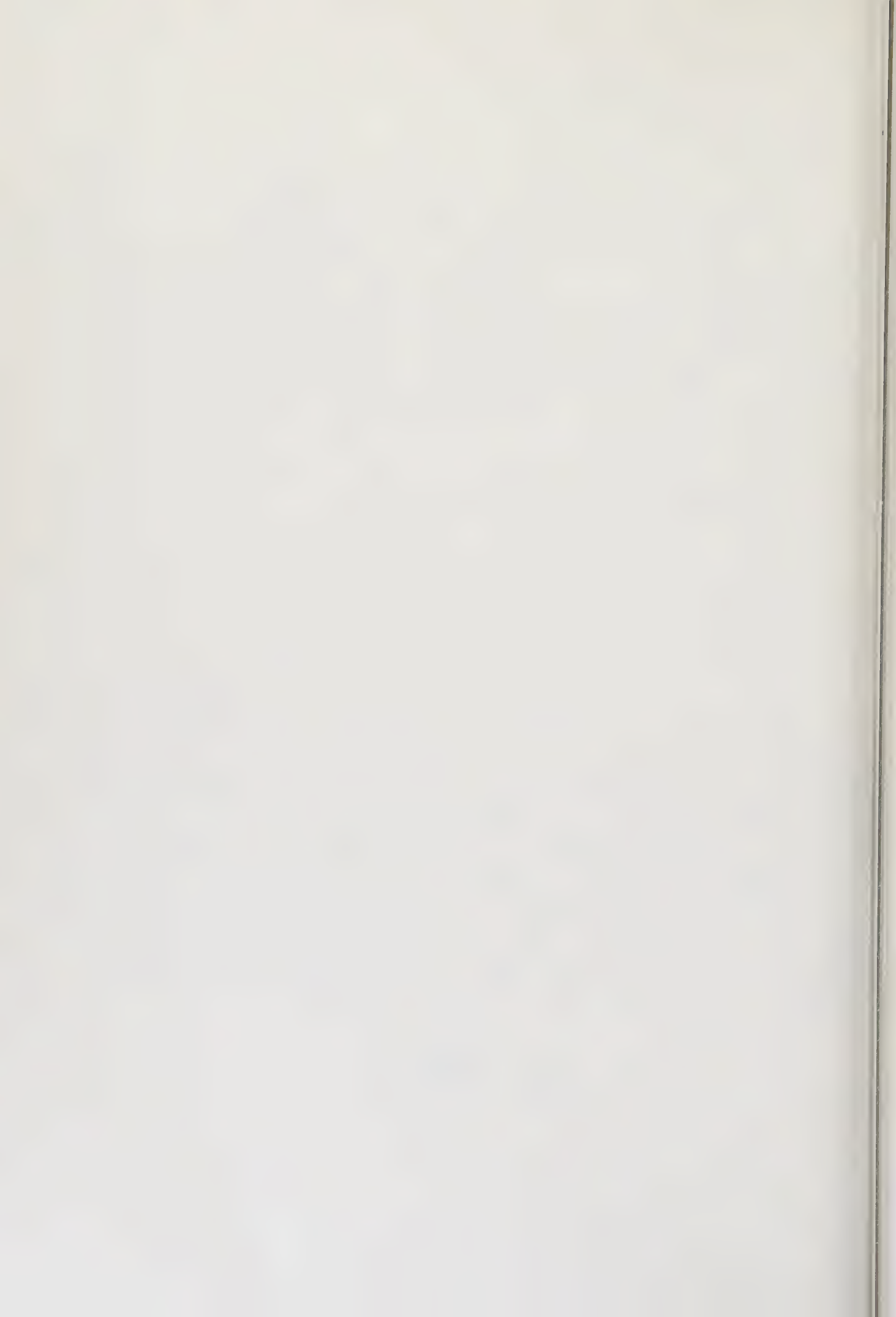
c - Le matériel électronique divers est le même que celui
décrit dans l'annexe consacré au spectromètre à modulation par
effet stark (préamplificateur, cristaux détecteurs, monture
de cristaux, etc...).





ASSERVISSEMENT DE FREQUENCE





CIRCUIT MICROONDE RESONANT. EVALUATION DE SES CARACTERISTIQUES

Nous nous limitons dans cet annexe à une description théorique du circuit microonde résonant. On peut trouver dans un autre paragraphe tous les détails techniques se rapportant à la réalisation de la cavité.

DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU RESONATEUR

Ce résonateur est de type Fabry-Perot (*) semi-confocal (voir fig. p.101). Le diamètre des miroirs est de 20cm ; le rayon de courbure du miroir sphérique vaut 40cm. La distance entre les deux miroirs peut varier entre 20 et 25cm. Le couplage du résonateur avec le circuit microonde l'alimentant se fait au moyen d'un iris circulaire percé au voisinage du centre du miroir plan ; on couple de la même façon le résonateur avec un détecteur (montage en transmission).

Nous choisissons de faire osciller le résonateur selon le mode T.E.M._{0,0,q} dont la longueur de résonance est donnée par la formule :

$$\frac{4d}{\lambda} = 2q + \left| 1 - \frac{4}{\pi} \tan^{-1} \frac{b-d}{b+d} \right|$$

où d est la distance séparant les deux miroirs

λ est la longueur d'onde de l'onde fournie par la source

q est le nombre entier de demi-longueurs d'onde entre les deux miroirs

b est le rayon de courbure du miroir sphérique

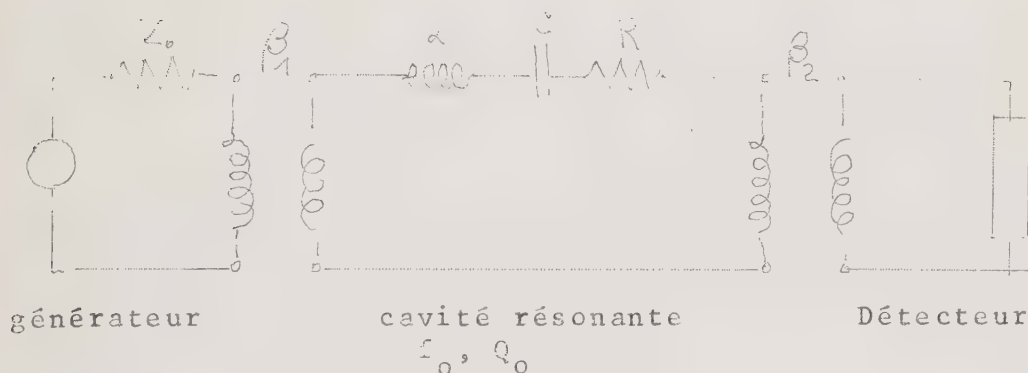
On trouvera (**) une description du champ dans la cavité résonante, et, en particulier un ordre de grandeur du diamètre utile du faisceau en fonction de la fréquence.

(*) I.P. FRENCH, T.E. ARNOLD, The review of scientific instrument, 38, 1604-07, (1967)

(**) A. BATTAGLIA, A. GAZZINI, B. BOUDOURIS, Nuovocimento 69, p.121, (1970)

ETUDE DE LA RESONANCE PAR ANALOGIE AVEC LES CIRCUITS A CONSTANTES LOCALISEES

La cavité résonante doit être considérée comme un circuit résonant dans le domaine des microondes, dont le facteur de surtension est élevé. L'inverse du facteur de surtension propre Q_0 mesure les pertes dissipées dans le résonateur. On distingue les pertes associées à la réflexion des ondes sur les miroirs, et les pertes de radiations qui correspondent à l'énergie microonde perdue par diffraction. Le circuit représentatif du résonateur peut être un circuit "série" (*), décrit sur la figure ci-dessous :



Circuit équivalent d'une cavité résonante

(*) C.G. MONTGOMERY, Principles of microwave circuits,
Mc Graw-Hill 1948, p. 238

Les facteurs de couplage β_1 et β_2 se définissent comme étant la part des pertes associées au rayonnement électromagnétique qui sort de la cavité respectivement vers le générateur et le détecteur. Sans reprendre ici la théorie de ce circuit, il apparaît que le facteur de surtension du circuit complet est alors :

$$Q_c = \frac{Q_o}{1 + \beta_1 + \beta_2} \quad (1)$$

et si P_o est la puissance disponible au générateur, l'énergie transmise au détecteur, P_t , vaut, à la résonance :

$$P_t = P_o \frac{4\beta_1\beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \quad (2)$$

et au voisinage de la résonance, est donné par la formule :

$$i_t(\omega) = I_o \frac{4\beta_1\beta_2}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \times \frac{1}{1 + Q_c \left(\frac{\omega}{\omega_o} - \frac{\omega_o}{\omega} \right)^2} \quad (3)$$

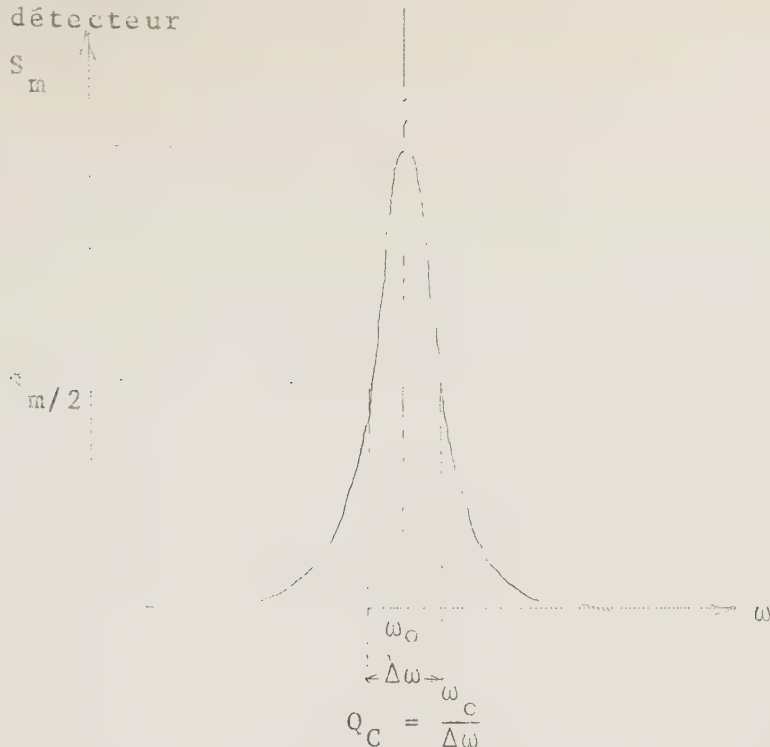
Nous notons également que le niveau de puissance à l'intérieur de la cavité, P_c , est, à la résonance :

$$P_c = P_o \frac{4\beta_1}{(1 + \beta_1 + \beta_2)^2} \quad (4)$$

Cette formule établit que la valeur maximale du champ dans la cavité est proportionnelle au facteur de surtension de la cavité.

MESURE DES PARAMETRES CARACTERISANT LA RESONANCE

La fréquence de résonance f_o peut être mesurée simplement en notant l'amplitude du signal délivré par le détecteur lorsqu'on fait varier la fréquence de la source micro-onde. Le relevé de cette courbe de résonance permet ainsi d'obtenir le facteur de surtension en charge Q_c (voir figure page suivante)



*Détermination expérimentale de la
fréquence de résonance et du facteur Q_C*

Il est plus délicat d'atteindre le facteur de sur-
tension propre Q_0 qui se définit comme étant la valeur limite
du facteur de surtension du circuit lorsque les facteurs de
couplage sont faibles. Il est, pour une fréquence de résonance
une géométrie et des matériaux de construction du résonateur
donnés, une caractéristique de la cavité résonante. Nous uti-
lisons pour sa détermination une méthode graphique à partir
de l'évolution du facteur de surtension en charge, Q_C , lors-
qu'on modifie alternativement, ou simultanément l'un ou l'autre
des iris de couplage .

Elle est basée sur le fait que les facteurs de
couplage β_1 et β_2 ne dépendent, pour une épaisseur de la surface
portant les iris de couplage donnée, et pour une fréquence de
résonance également fixée, que du diamètre des iris de cou-
plage (*). On peut admettre dans ce cas que :

$$\beta_i = k (d_i)^6 \quad (5) \text{ pour } i = 1, 2$$

où d_1 et d_2 sont respectivement les diamètres des iris de cou-
plage d'entrée et de sortie.

En tenant compte de cette formulation, (1) se met
sous la forme :

$$\frac{1}{Q_C} = \frac{1}{Q_0} + \frac{k d_2^6}{Q_0} \left(1 + \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^6 \right)$$

On voit que la courbe obtenue en portant en ordonnée $\frac{1}{Q_c}$, et en abscisse la quantité $1 + (\frac{d_1}{d_2})^6$, sera si on maintient le diamètre d'iris de sortie, d_2 , constant, une droite de pente $\frac{k d_2^6}{Q_0}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_0}$.

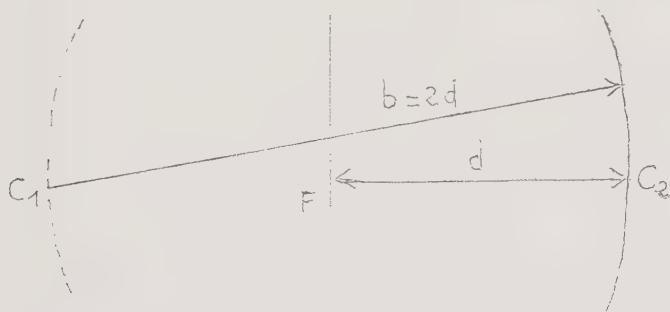
On déduit donc les valeurs de Q_0 et de k , qui permettront d'obtenir directement, dans le cas où les hypothèses précisées plus haut demeurent valables, les facteurs de couplage à partir des expressions (5).

Si l'épaisseur des iris est changée, la constante k change. Néanmoins Q_0 conserve la même valeur. On calcule β_1 et β_2 à partir du facteur de surtension en charge Q_c préalablement mesuré, et des expressions (1) et (5) : Il suffit de résoudre le système suivant :

$$\beta_1 + \beta_2 = \frac{Q_0 - Q_c}{Q_c}$$

$$\beta_1 / \beta_2 = (d_1 / d_2)^6$$

On est donc capable dans tous les cas d'obtenir la puissance transmise au détecteur, P_t , et la puissance effective dans la cavité, P_c , au moyen des expressions (2) et (4).



Résonateurs confocaux et semi-confocaux

III-3 THEORIE DE LA DOUBLE RESONANCE

1 - ENERGIE ABSORBEE PAR UN SYSTEME DOUBLE RESONANCE

Soit un système quantique à trois niveaux, défini par :



Nous utiliserons les notations suivantes :

n_1, n_2, n_3 sont les populations respectives des niveaux de rotation 1, 2 et 3 du gaz supposé en équilibre thermodynamique

$\omega_0 = 2\pi\nu_{12}$ est la fréquence de la transition sonde utilisée

$\omega' = 2\pi\nu_{13}$ est la fréquence de la transition pompe utilisée

$|\mu_{12}|, |\mu_{13}|$ sont les moments de transition respectifs des transitions sonde et pompe

$E_0 \cos \omega t$ est le champ de la transition sonde

$E'_0 \cos \omega' t$ est le champ de la transition pompe

τ est la durée moyenne de vie d'une molécule activée

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON

FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

BY NATHANIEL BENTLEY

1857

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON

FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

BY NATHANIEL BENTLEY

1

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON

FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

1857

BY NATHANIEL BENTLEY

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON

1

1

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON

FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

1

On suppose dans le développement qui va suivre que le champ E'_0 est suffisant pour saturer la transition 1-3, tandis que le champ E_0 ne sature pas la transition 1-2. Ceci se traduit par les relations :

$$|\mu_{13} E'_0 / 2\hbar|^2 \tau^2 \gg 1$$

$$|\mu_{12} E_0 / 2\hbar|^2 \tau^2 \ll 1$$

On suppose, de plus, que la fréquence du champ pompe est toujours rigoureusement égale à celle de la transition 1-3.

L'énergie absorbée par le gaz qui intervient dans le signal observé, peut se décomposer en deux termes :

- le premier tient compte de l'énergie absorbée par les molécules se trouvant initialement dans l'état 1 qui vont passer dans l'état 2 sous l'influence du seul champ sonde. On le note :

$$P_1(\text{absorbé}) = P_{\omega_0} (1 \rightarrow 2)$$

- Le second correspond à l'énergie absorbée par des molécules se trouvant initialement dans l'état 3, qui vont passer dans l'état 1 sous l'influence du champ pompe, puis dans l'état 2 sous l'influence du champ sonde. Il correspond à une absorption double. Il est noté :

$$P_2(\text{absorbé}) = P_{\omega_0} (3 \xrightarrow{\text{pompe}} 1 \xrightarrow{\text{sonde}} 2)$$

Et l'énergie totale absorbée est alors :

$$P_{\omega_0}^{\text{D.R.}}(\text{absorbée}) = P_{\omega_0} (1 \rightarrow 2) + P_{\omega_0} (3 \xrightarrow{\text{pompe}} 1 \xrightarrow{\text{sonde}} 2)$$

Les valeurs théoriques de ces deux termes ont été explicitées par JAVAN (*). Elles conduisent, compte-tenu des hypothèses précisées plus haut, aux expressions suivantes ;

(*) A. JAVAN, The physical Review, vol. 107, n°6, 1957

the first of these is the fact that the

the second is the fact that the

the third is the fact that the

the fourth is the fact that the

the fifth is the fact that the

the sixth is the fact that the

the seventh is the fact that the

the eighth is the fact that the

the ninth is the fact that the

the tenth is the fact that the

the eleventh is the fact that the

the twelfth is the fact that the

the thirteenth is the fact that the

the fourteenth is the fact that the

the fifteenth is the fact that the

the sixteenth is the fact that the

the seventeenth is the fact that the

the eighteenth is the fact that the

$$P_{\omega_0}(1 \rightarrow 2) = (\eta_1 - \eta_2) h \nu_{12} \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau$$

$$\times \left[\frac{1}{2 \left| 1 + (\omega - \omega_0 + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2 \right|} + \frac{1}{2 \left| 1 + (\omega_0 - \omega + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2 \right|} \right]$$

$$P_{\omega_0}(3 \rightarrow 1 \rightarrow 2) = (\eta_3 - \eta_2) h \nu_{12} \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau$$

$$\times \left[\frac{1}{2 \left| 1 + (\omega - \omega_0 + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2 \right|} + \frac{1}{2 \left| 1 + (\omega_0 - \omega + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2 \right|} \right]$$

$$P_{\omega_0}^{D.R}(\text{absorbé}) = \left| \frac{1}{2} (\eta_1 + \eta_3) - \eta_2 \right| h \nu_{12} \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau$$

$$\times \left[\frac{1}{1 + (\omega - \omega_0 + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2} + \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega + \left| \frac{\mu_{13} E'_0}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2} \right]$$

2 - DEPENDANCE DU SIGNAL OBSERVE AVEC LA PUISSANCE MICROONDE ABSORBEE

Si on module l'absorption du gaz par l'intermédiaire de la pompe (voir l'organigramme de l'expérience paragraphe III- on peut écrire que le champ pompe vu par les molécules est de la forme :

$$E' = E'_0 \cos \omega'_0 t \quad 0 < t < 10 \mu s$$

$$E' = 0 \quad 10 < t < 20 \mu s$$

De ce fait, la puissance absorbée au cours du temps devient :

$$P_{\omega_0}(\text{absorbée}) = P_{(\text{absorbée})}^{D.R} \quad 0 < t < 10 \mu s$$

$$P_{\omega_0}(\text{absorbée}) = P_{(\text{absorbée})}^{S.R} \quad 10 < t < 20 \mu s$$

où $P_{\omega_0}^{D.R}$ est la quantité d'énergie absorbée en présence d'un champ pompe intense, dont l'expression est donnée plus haut.

$P_{\omega_0}^{S.R}$ est la quantité d'énergie absorbée en l'absence de pompe. Son expression est celle habituellement donnée en modulation Stark, et vaut :

$$P_{\omega_0}^{S.R} = (\eta_1 - \eta_2) \frac{2\tau \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \hbar \nu_{12}}{1 + [(\omega - \omega_0)^2 + 4 \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2] \tau^2}$$

La puissance absorbée par le gaz au cours du temps est de forme carrée, du fait de la modulation. Le système de détection permet d'extraire la composante de fourier synchrone à la fréquence de modulation, soit ici à 50KHz. On montre dans ce cas que la variation de puissance due à l'absorption du gaz détectée est égale à :

$$\Delta P_{\text{détecté}}^{\text{gaz}} = P_{\omega_0}^{S.R} - P_{\omega_0}^{D.R}$$

soit
$$\Delta P_{\text{détecté}}^{\text{gaz}} = (\eta_1 - \eta_2) \frac{2\tau \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \hbar \nu_{12}}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2}$$

$$= \left| \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_3) - \eta_2 \right| \hbar \nu_{12} \left| \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau$$

$$\times \left[\frac{1}{1 + (\omega - \omega_0 + \left| \frac{\mu_{13} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau^2)} + \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0 - \left| \frac{\mu_{13} E_0}{2\hbar} \right|^2 \tau^2)} \right]$$

La tension V apparaissant aux bornes du cristal détecteur et la puissance microonde parvenant au détecteur, P_s , sont liés par

$$V = k P_s^m.$$

ou k est une constante caractéristique du cristal utilisé
 m un exposant constant compris entre 0,5 et 1 pour une puissance microonde de l'ordre du microwatt et à 0,5 pour quelques milliwatts

m est un exposant constant compris entre 0,5 et 1. Il prend la valeur 1 pour une puissance microonde de l'ordre du microwatt et de 0,5 pour quelques milliwatts

L'amplitude du signal correspondant à l'absorption S, traduisant la variation de la tension détectée vaut :

$$S = \Delta V = K P_S^{m-1} \Delta P$$

La variation de puissance P se calcule au moyen de la loi de Beer,

$$P_{\text{absorbé}} = P_C \exp |-(\alpha_o + \alpha_g)L_e|$$

Le terme $P_C \exp |-\alpha_o L_e|$ correspond aux pertes de la cellule tandis que le terme $P_C \exp |-\alpha_g L_e|$ correspond à l'absorption du gaz.

Dans cette formule :

P_C est la puissance effective dans la cellule

α_g est le coefficient d'absorption linéique du gaz

α_o est le coefficient d'absorption linéique de la cellule

L_e est la longueur effective de la cellule, qui vaut,

dans une cavité résonante comme celle que nous utilisons (*)

$$L_e = \frac{Q_C \lambda}{2\pi}$$

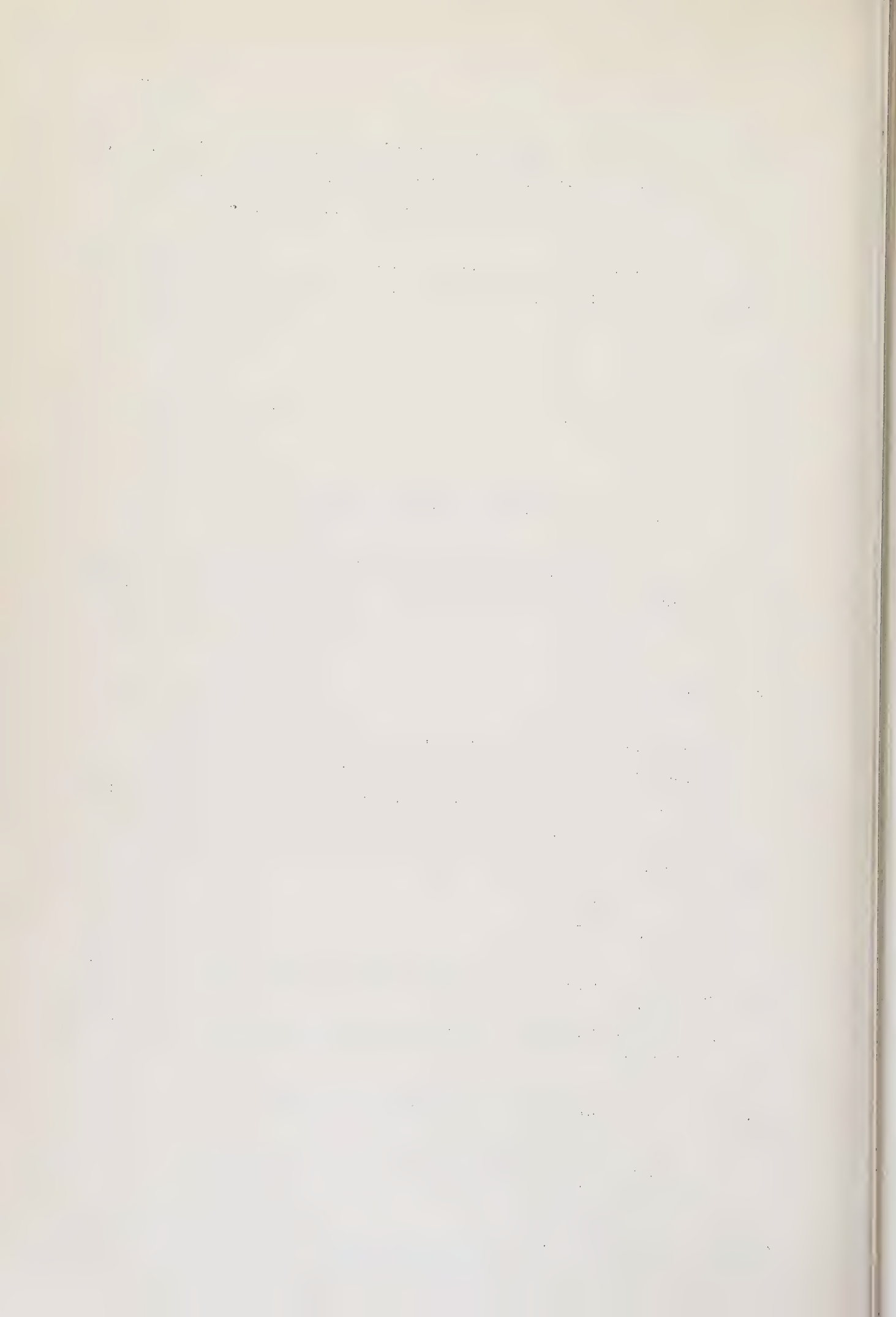
ou Q_C est le facteur de surtension en charge de la cavité sonde

λ est la longueur d'onde de l'onde fournie par la source sonde

Comme seule l'absorption du gaz est modulée,

$$\Delta P = L_e P_C \exp |-\alpha_o L_e| \quad \Delta P_{\text{détecté}}^{\text{gaz}}$$

(*) R.G. STRAUCH, R.E. CUPP, J.J. GALLAGHER, Quasi optical Techniques in Millimeter spectroscopie The Martin Company, p. 590



Le signal observé au détecteur vaut alors :

$$S = S^1 \frac{Q_C}{\nu_{12}} \left| (\eta_1 - \eta_2) \frac{2\tau \left| \frac{\mu_{12} E_o}{2h} \right|^2 h\nu_{12}}{1 + (\omega - \omega_o)^2 \tau^2} - \left| 1/2(\eta_1 + \eta_3) - \eta_2 \right| h\nu_{12} \right. \\ \left. \times \left| \frac{\mu_{12} E_o}{2h} \right|^2 \tau \left[\frac{1}{1 + (\omega - \omega_o + \left| \frac{\mu_{13} E'_o}{2h} \right|)^2 \tau^2} + \frac{1}{1 + (\omega - \omega_o - \frac{\mu_{13} E'_o}{2h})^2 \tau^2} \right] \right|$$

ou S^1 est une constante tenant compte du rendement du cristal et de l'appareillage.

On trouvera dans le paragraphe I-2 les détails de calcul des facteurs $(\eta_1 - \eta_2)$, $|\mu_{12}|$, μ_{13} qui interviennent également en spectrométrie à modulation Stark.

3 - AMPLITUDE MAXIMALE DU SIGNAL

Cette valeur du signal, qui gère la sensibilité du spectromètre, s'obtient pour $\omega = \omega_o$:

$$S^{\max} = S^1 Q_C (\eta_1 - \eta_2) h \left| \frac{\mu_{12} E_o}{2h} \right|^2 \left(2 - \frac{(\eta_1 + \eta_3) - 2\eta_2}{(\eta_1 - \eta_2)} \right) \times \frac{1}{1 + \left| \frac{\mu_{13} E'_o}{2h} \right|^2 \tau^2}$$

comme $\eta_1 \approx \eta_3$, à cause de la saturation du gaz par le champ pompe, $S^{\max}$ devient :

$$S^{\max} = 2S^1 Q_C (\eta_1 - \eta_2) \left| \frac{\mu_{12} E_o}{2h} \right|^2 h\tau \left(1 - \frac{1}{1 + \left| \frac{\mu_{13} E_o}{2h} \right|^2 \tau^2} \right)$$

On tient compte de l'effet de distorsion de la forme des raies par le système de mesure (voir paragraphe I-3) en remplaçant τ dans cette expression théorique par le facteur $1/2\pi\Delta\nu$ qui introduit la valeur expérimentale de la demi-largeur de la transition observée.

III-4 INFLUENCE DU CIRCUIT SONDE

Toutes les expériences qui sont décrites dans ce paragraphe ont été effectuées avec une configuration de couplage et une puissance pompe données, caractérisées par :

$$Q_p = 11000$$

$$d_1 = 10 \text{ mm}$$

$$d_2 = 4 \text{ mm}$$

Puissance admissible à l'entrée du circuit pompe : 3 watts

à température ambiante, et sur l'allylalcool (*) caractérisé par les transitions :

$$[|0_{cc} \Rightarrow 1_{01}, \nu_a, 8551\text{MHz}], [1_{01} \Rightarrow 2_{02}, \nu_a, 17102\text{MHz}]$$

INFLUENCE DE LA CONFIGURATION DE COUPLAGE : Evolution du signal double résonance avec le facteur de surtension du résonateur et la puissance effective dans la cavité.

Nous avons suivi, pour différentes configurations de couplage, l'évolution du signal en fonction de la pression (figure page 111). Les valeurs des différents paramètres intervenant dans les expériences, calculées (figure page 110) à partir de la méthode graphique décrite dans le paragraphe III-2, sont rassemblées dans le tableau page 109.

A la vue de la forme des courbes, et en considérant la puissance effective dans la cavité, on peut distinguer deux familles :

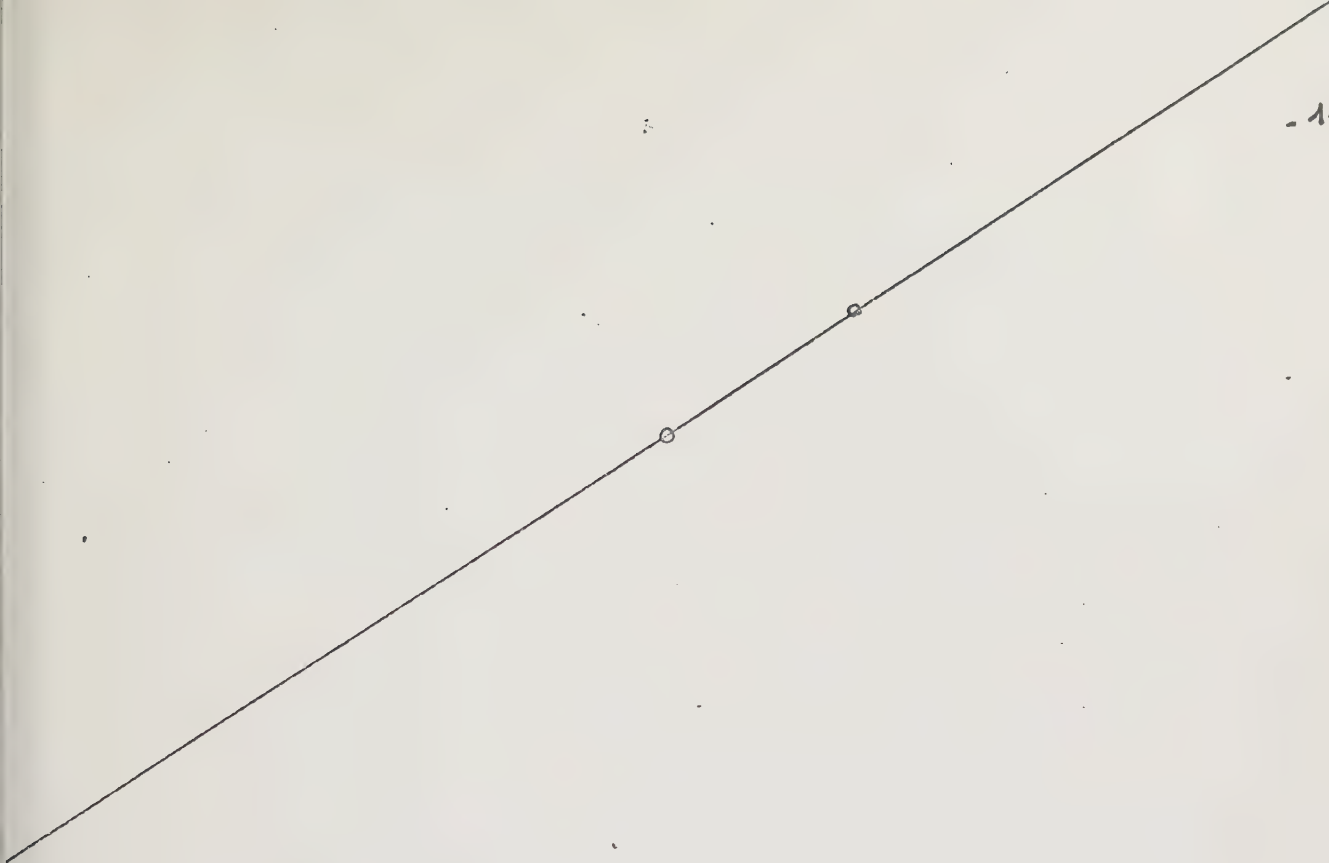
Une première famille, comprenant les courbes 1, 5-a, 5-b est caractérisée par :

(*) A. NARASIMHA MURTY, R.F. CURL, The J. of Chemical Physics, 46, n°11, 4176/80, (1967)

Paramètres expérimentaux intervenant sur l'évolution
des courbes décrites sur la figure page 111

Epaisseur (mm)	d ₁ (mm)	d ₂ (mm)	β_1	β_2	P_c/P_o	P_s/P_o	Q_c	Puissance effectuée sur L_2 détecteur (μa)	Indice de courbe sur la figure page 111
$e_1 \approx 0.5$ mm	2.5	4.1	0.04	0.81	0.05	0.04	35.000	5	1
	3.6	2.5	0.37	0.04	0.74	0.031	45.000 *	{ 7.5 5	2-a 2-b
	3.3	2.5	0.51	0.04	0.85	0.035	42.000 *	7.5	3
	4.1	2.5	0.81	0.04	0.94	0.039	35.000 *	5	4
$e_2 \approx 2$ mm	4.3	3.9	1.64	0.91	0.52	0.472	18.000	{ 7.5 5	5-a 5-b

Les indices * dans la colonne donnant les valeurs expérimentales du facteur de surtension en charge Q_c indiquent les expériences utilisées pour la détermination graphique du facteur de surtension propre Q_c et des facteurs de couplage correspondants.



$$Q_0 = 64100$$

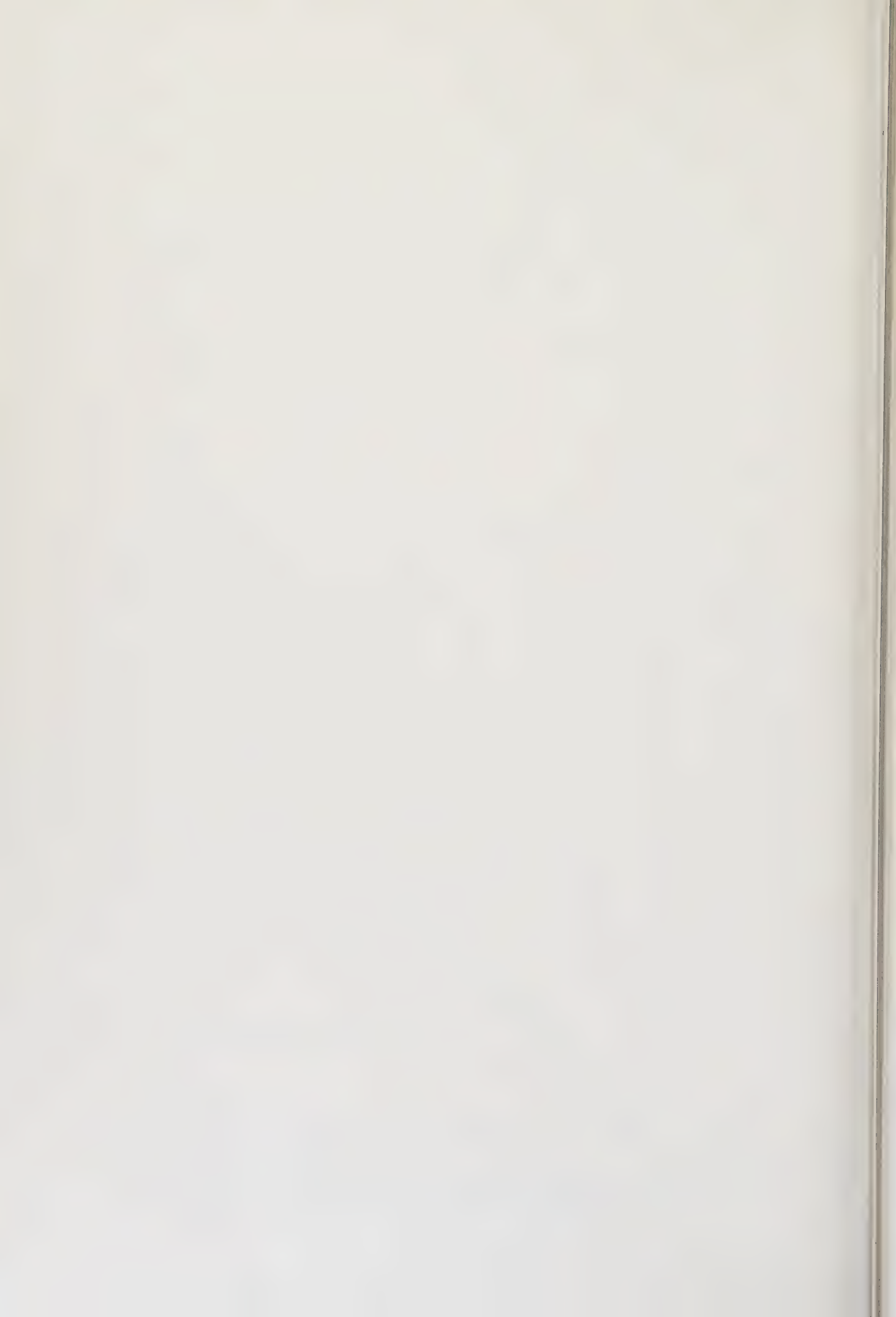
Détermination graphique du facteur de surtension propre Q_0 de la cavité sonde à une fréquence de 17102GHz.

$$1 + \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^6$$





Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la configuration de couplage de la sonde



- Une forme de courbe avec extremum, comprenant :
 - . une partie très nettement croissante avec la pression
 - . un extremum pour des pressions comprises entre 50 et 75mT
 - . Un flanc descendant avec les pressions au-delà de 75mT
- Une puissance effective dans la cavité très faible par rapport à la puissance incidente disponible

Une deuxième famille, comprenant les courbes 2-a, 2-b, 3 et 4, et caractérisée par :

- Une forme continuellement croissante avec la pression
- Une puissance effective dans la cavité du même ordre de grandeur que la puissance incidente disponible.

Si on remarque que la puissance effective pour les expériences de la deuxième famille, est environ cent fois plus importante que pour les cas de la première, on est tenté de faire l'hypothèse d'une saturation au niveau de la sonde pour expliquer la différence de forme des courbes, et les valeurs relatives des amplitudes des signaux obtenus.

En effet, l'expression analytique du signal en fonction de la pression, donnée parag. III-3, prévoit qu'il est le produit de deux facteurs fonction de la pression du gaz.

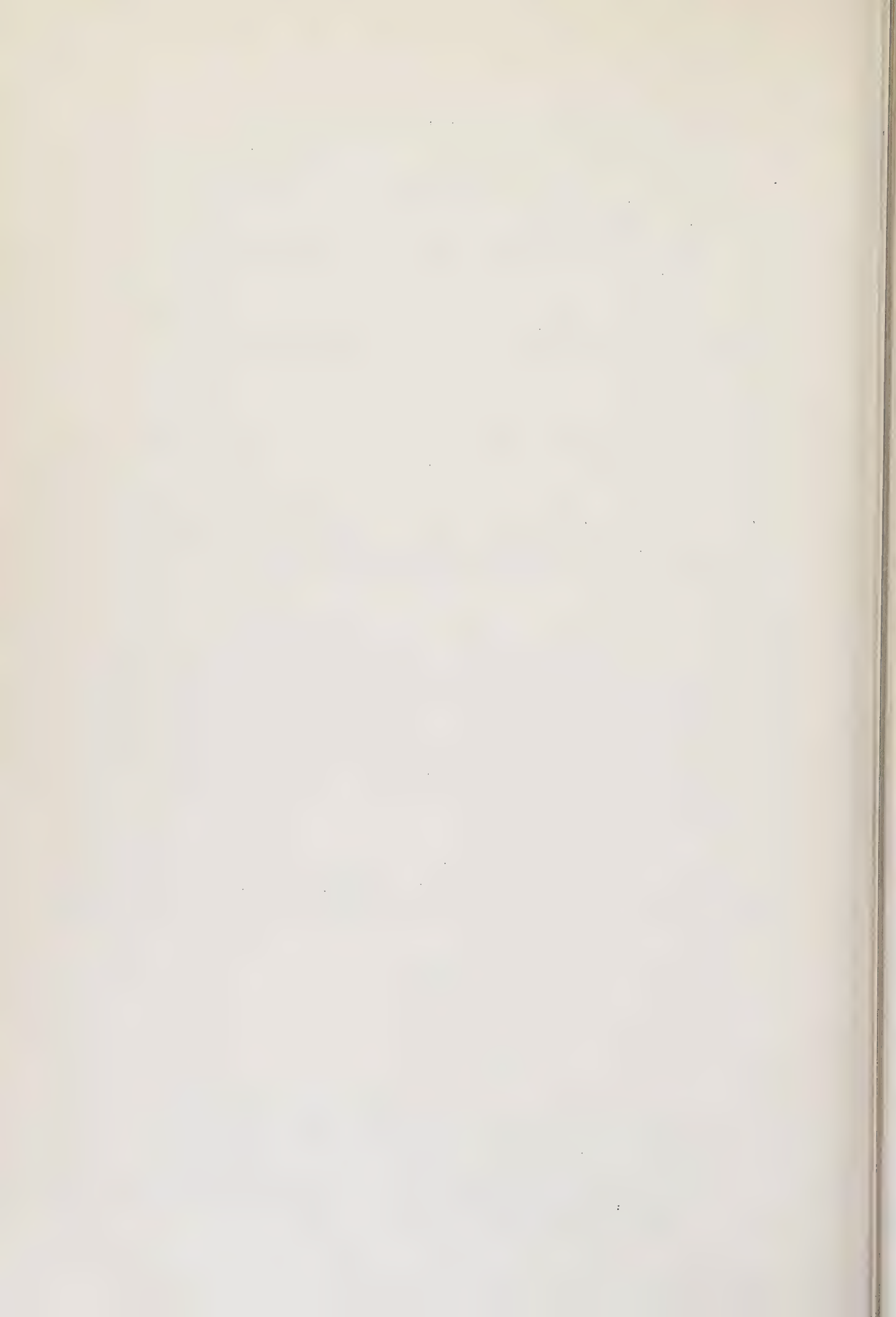
Le premier $S_1(P)$ vaut :

$$S_1(P) = S_1^0 \frac{P}{\Delta\nu(P)}$$

où P est la pression totale de l'échantillon gazeux

$\Delta\nu(P)$ est la largeur de la transition considérée

S_1^0 est un facteur dépendant de la molécule étudiée, de la transition utilisée, de la fréquence de la transition, et du niveau de puissance sonde.



Le second, $S_2(P)$, traduit l'efficacité de la modulation. Il vaut :

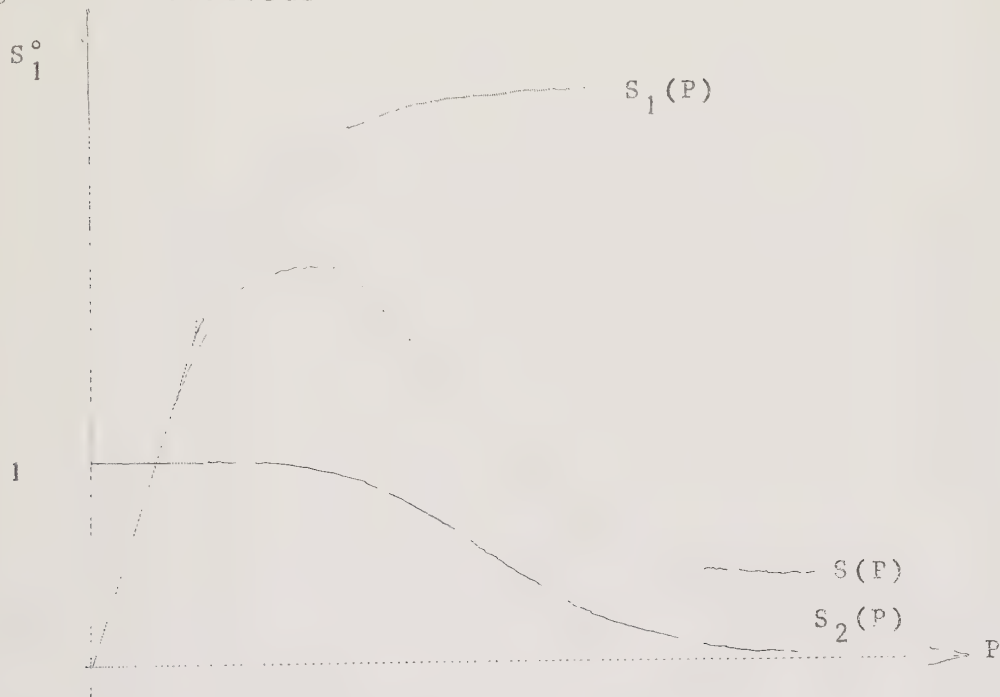
$$S_2(P) = \frac{1}{1+kP^2}$$

où P est la pression de l'échantillon gazeux

k est un facteur dépendant de la molécule étudiée de la transition pompe utilisée, et du niveau de puissance pompe.

Les évolutions de $S_1(P)$, $S_2(P)$, ainsi que de leur produit $S(P)$ sont représentées sur la figure ci-dessous :

amplitude du
signal au détecteur



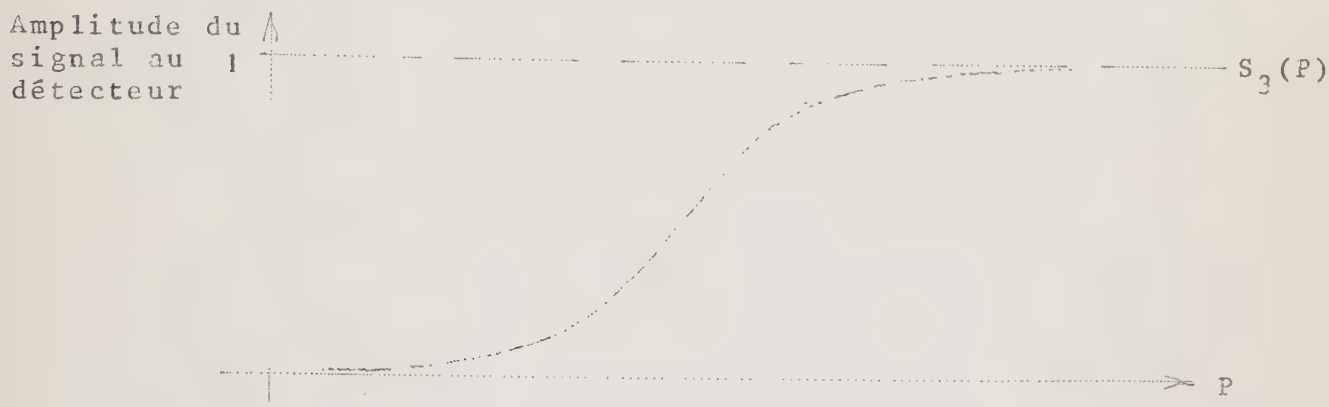
Dans le cas d'une saturation importante de la sonde, le signal observé n'est plus le produit des deux seuls facteurs décrits précédemment. On tient compte de l'effet de

saturation par un facteur multiplicatif, $S_3(P)$, lié à la pression par (*) :

$$S_3(P) = \frac{k' P^2}{1+k' P^2}$$

où P est la pression de l'échantillon gazeux

k' est un facteur dépendant de la molécule étudiée, de la transition sonde observée, et du niveau de puissance sonde



On voit que $S_3(P)$ se fait surtout sentir vers les basses pressions tandis que $S_2(P)$ intervient vers les hautes pressions. La courbe résultante dépend bien sûr de la nature du gaz, de la puissance dans la cavité et de la transition sonde utilisée. Mais comme on le constate pour les courbes 2-a, 2-b, 3 et 4 de la figure p.111, la saturation de la sonde se traduit dans tous les cas par une diminution très importante du signal. La preuve la plus spectaculaire est apportée par les courbes 4 et 1, pour lesquelles on a simplement inversé les configurations de couplage. Le facteur de surtension Q_c est

(*) C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW, Microwave spectroscopy
Mc Graw-Hill, Book Company, p. 373

inchangé : le signal obtenu pour l'expérience correspondant à la plus faible puissance sonde effective (courbe 1) est environ 20 fois plus intense que pour l'autre expérience.

La différence d'intensité entre les courbes 1 et 5-b; obtenues avec une même puissance sur le détecteur, et un rapport de puissance dans la cavité, voisin de 1, est due à l'influence du facteur de surtension (voir parag.III-3), qui double entre les deux expériences.

L'ensemble de ces résultats montre la grande importance à la fois de la qualité des résonateurs, et de la configuration des couplages. Il sera impératif de dégager les critères d'optimisation de ces facteurs, qui apparaissent dès à présent non indépendants.

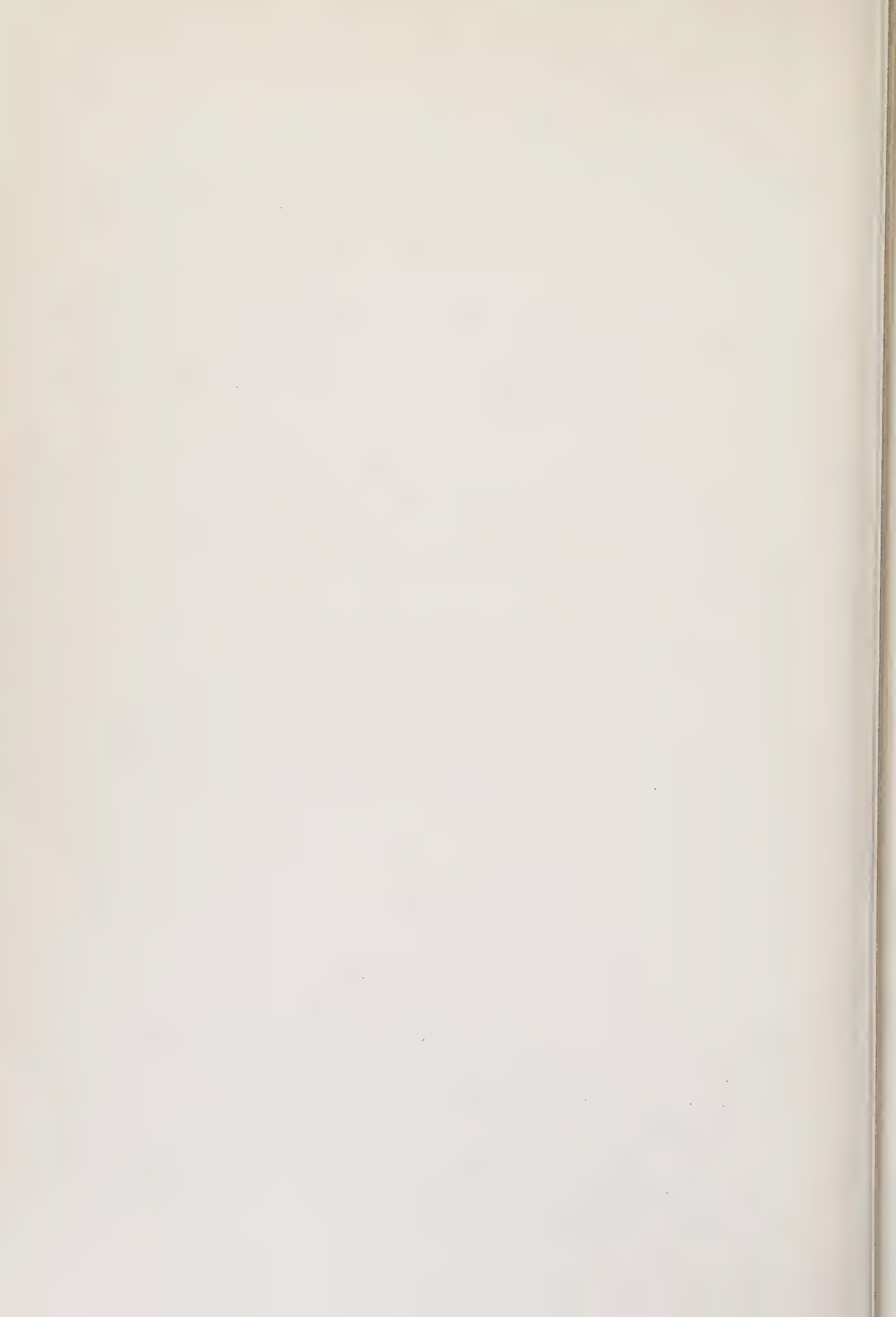
INFLUENCE DU NIVEAU DE PUISSANCE SONDE

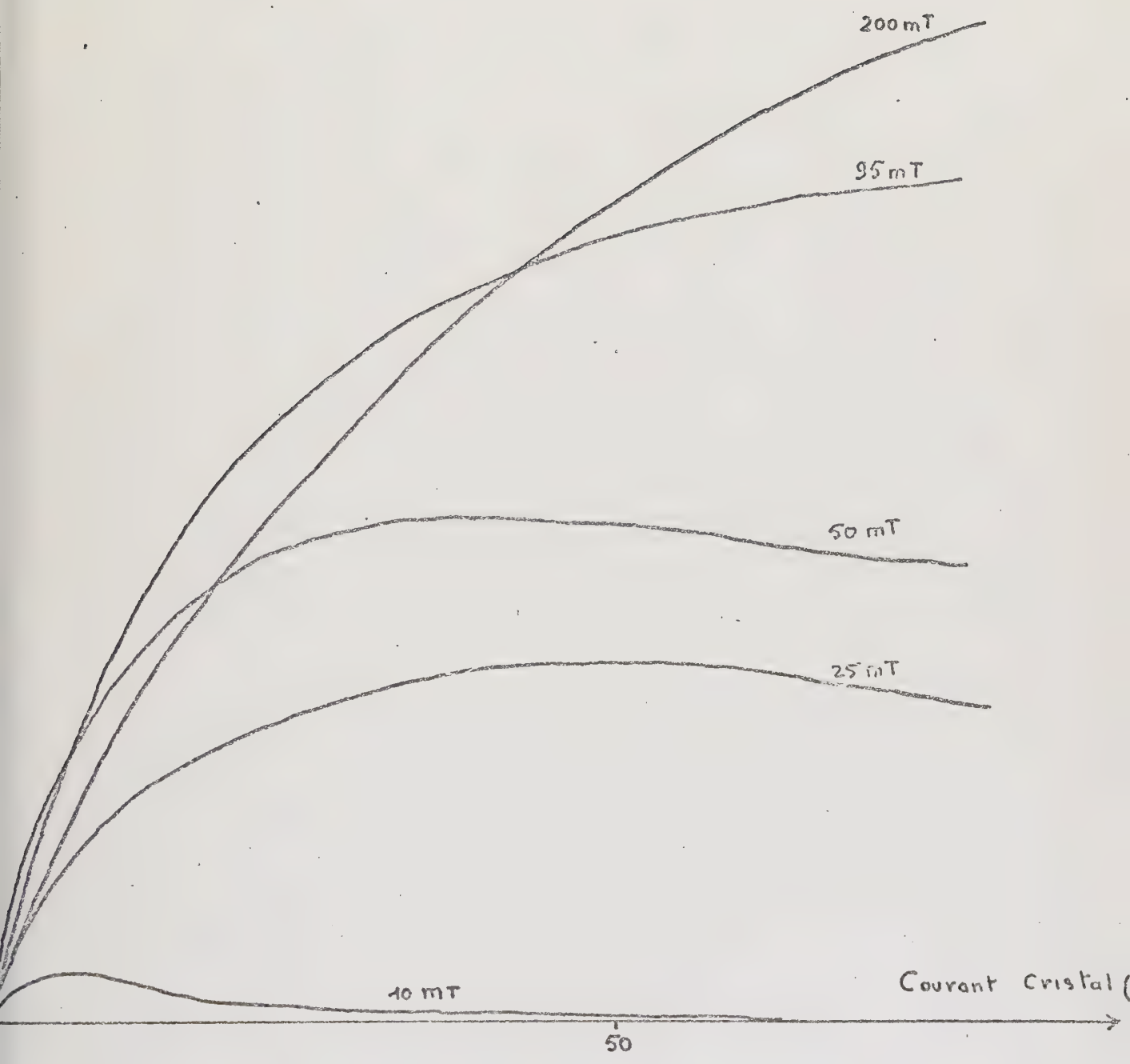
Les expériences décrites dans ce paragraphe, outre les conditions expérimentales précisées précédemment, ont été effectuées pour une configuration de couplage. Sonde donnée caractérisée par :

$$\begin{aligned}Q_L &= 18000 \\Q_O &= 64100 \\ \beta_1 &= 1,64 \\ \beta_2 &= 0,91 \\ P_{\text{cavité}}/P_{\text{détecteur}} &= 1.09\end{aligned}$$

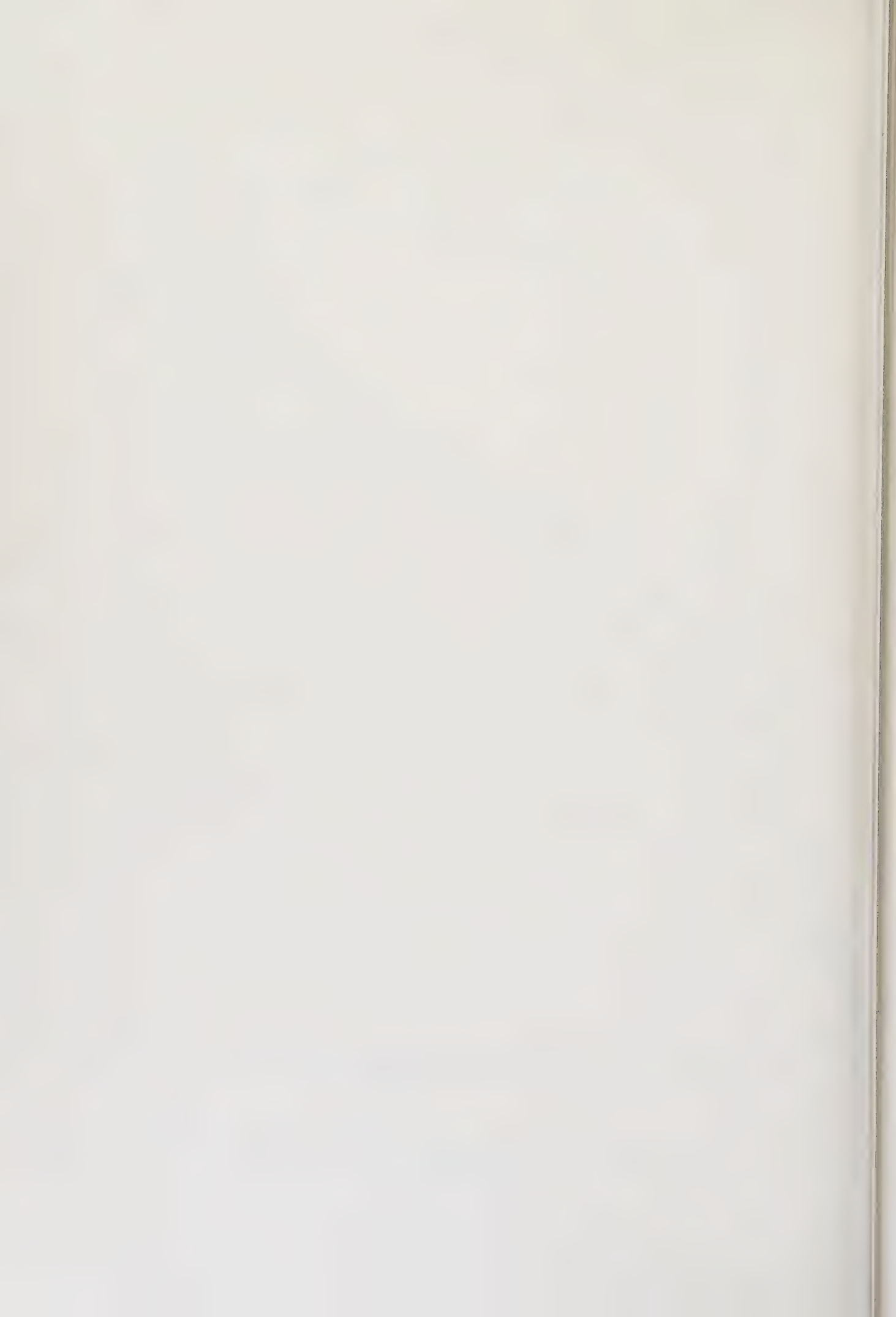
Dans un premier temps, nous avons enregistré l'évolution du bruit avec la puissance sonde incidente, caractérisée par le courant délivré par le cristal détecteur (voir figure page 116).

Dans un deuxième temps, nous avons suivi l'évolution du signal avec cette même puissance, et ce pour différentes pressions de l'échantillon gazeux (voir figure page 117).



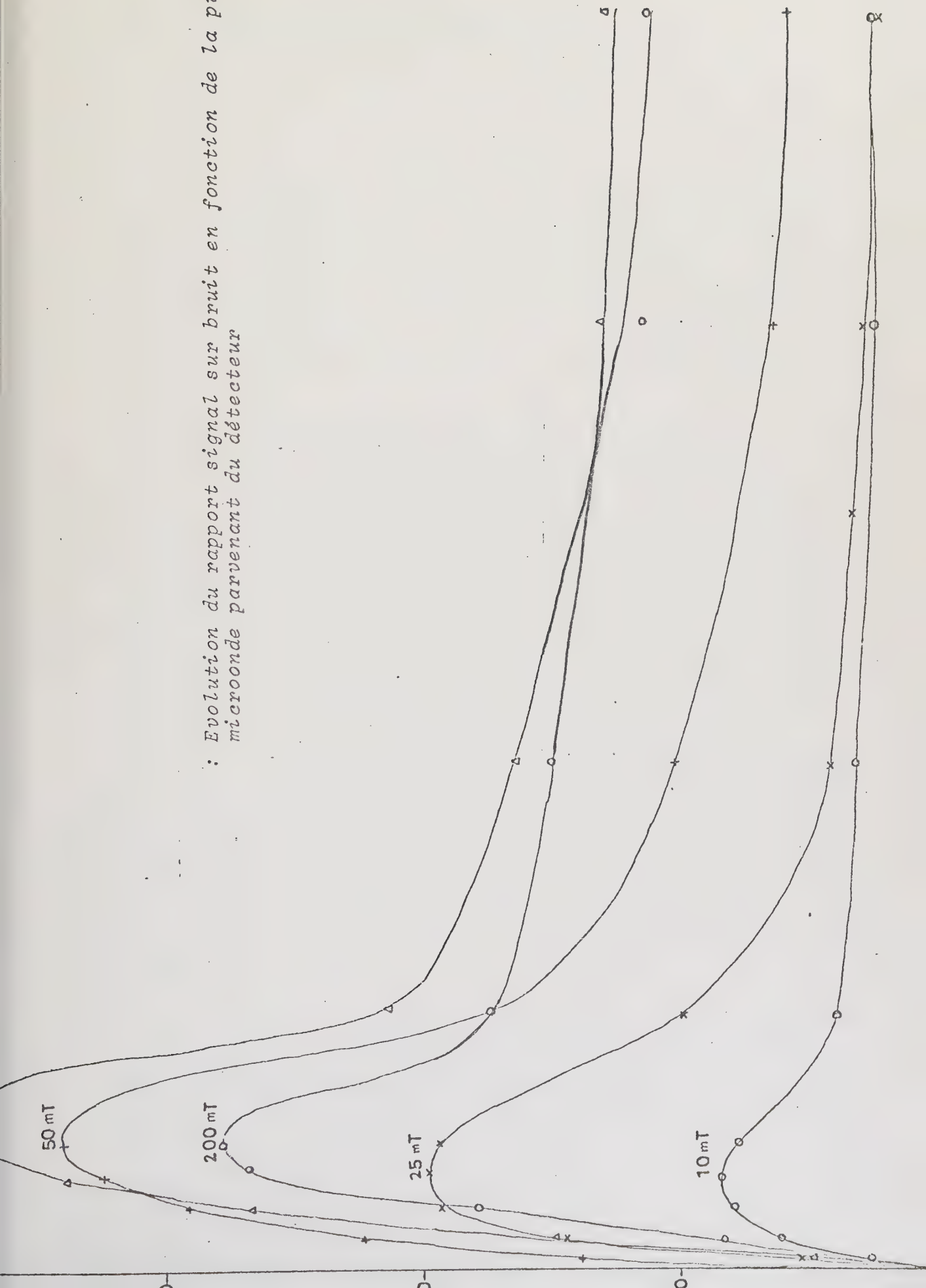


Evolution du signal avec la puissance microonde parvenant au détecteur



Enfin, à partir de ces différentes courbes, nous avons suivi l'évolution du rapport signal sur bruit pour les différentes pressions utilisées. Cette évolution est rapportée sur la figure page 119.

Le rapport signal sur bruit passe par un maximum lorsque le courant cristal est voisin de $10\mu\text{a}$, ce qui correspond à des puissances sur le détecteur, comprises entre 20 et $50\text{ }\mu\text{W}$. Cette zone optimale de puissance sonde correspond à un niveau de puissance beaucoup plus bas que celui habituellement préconisé en spectroscopie Stark (80 à $150\mu\text{a}$). Si on prend en compte que l'efficacité du cristal (facteur de conversion) compte-tenu du bruit qu'il délivre, croît au moins uniformément avec la puissance microonde qu'il reçoit, la forme des courbes de la fig. p. 119 ne peut s'expliquer que par un effet de saturation de la puissance sonde sur le gaz étudié. Cet effet s'explique d'autant plus facilement que l'expérience a lieu dans une cavité résonante, et que l'on sait que le champ électromagnétique peut y atteindre des valeurs élevées parce que proportionnelles au facteur de surtension. Ces conclusions recoupent totalement celles obtenues dans le paragraphe précédent.



: Evolution du rapport signal sur bruit en fonction de la puissance microonde parvenant du détecteur



III-5 INFLUENCE DU CIRCUIT POMPE

Toutes les expériences qui sont rapportées dans ce paragraphe ont été effectuées pour des configurations de couplage et une puissance sonde incidente données ; elles ont été effectuées à température ambiante sur différents échantillons gazeux dont la nature et les conditions expérimentales seront précisées lors de chacune des expériences.

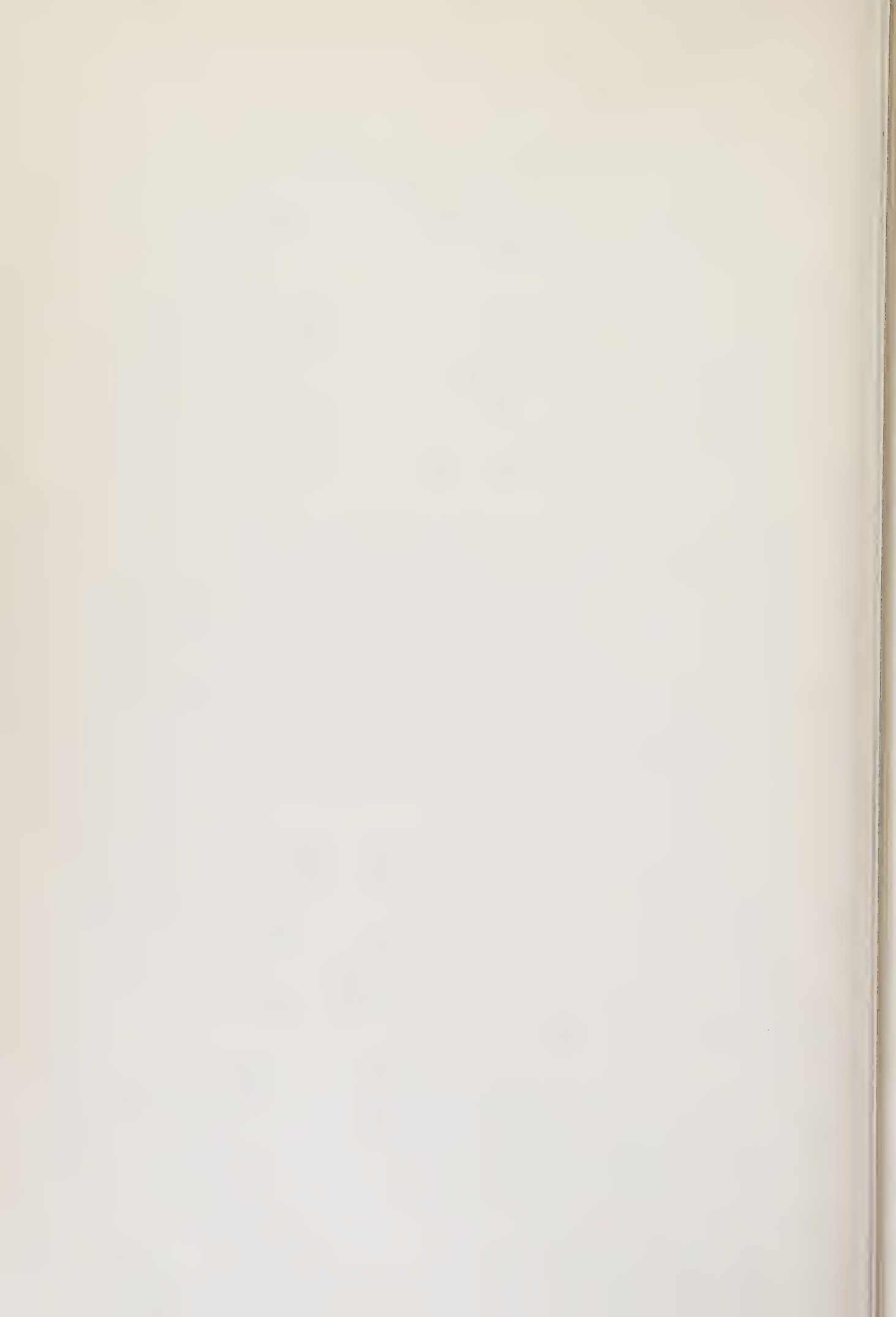
INFLUENCE DE LA CONFIGURATION DE COUPLAGE POMPE

Il n'est pas nécessaire de faire une étude particulière sur ce problème : l'optimisation de la configuration de couplage d'une cavité résonante pour obtenir un maximum de puissance effective dans la cavité, comme c'est le cas pour le résonateur pompe est un problème dont on connaît la solution :

i β_1 et β_2 sont les facteurs de couplage des iris d'entrée et de sortie, on sait que cet optimum est atteint pour β_2 très faible, et β_1 voisin de 1. Dans ce cas $Q_c = Q_0/2$.

A titre indicatif, l'étude expérimentale faite sur le circuit sonde, et qui se transpose aisément au circuit pompe, montre que cette situation est obtenue avec un trou d'iris d'entrée circulaire de diamètre voisin de la largeur du guide d'onde véhiculant l'onde jusqu'à l'iris de couplage, et une épaisseur de la pièce de couplage égale à 0,5mm, à la fréquence de 17GHz.

Il faut néanmoins remarquer que cette configuration optimale varie avec la fréquence de travail. Pour un appareil devant couvrir un domaine de fréquence assez large, il faut prévoir que le dispositif de couplage puisse varier.



SELECTIVITE EN FREQUENCE DE LA POMPE

La première expérience a été faite sur l'acrylonitrile en utilisant les transitions :

$$\left[{}^3_{03} \rightarrow {}^4_{04}, \mu_a, 37905.24 \text{ MHz} \right], \left[{}^3_{12} \rightarrow {}^3_{03}, \mu_b, 15981 \text{ MHz} \right]$$

(cette manipulation a été effectuée en utilisant un klystron Varian X12 sans amplificateur T.O.P.). L'évolution du signal en fonction de la fréquence pompe est rapportée sur la figure page 123.

Une deuxième expérience a été faite sur la forme "ske" du Butène 1 en utilisant les transitions :

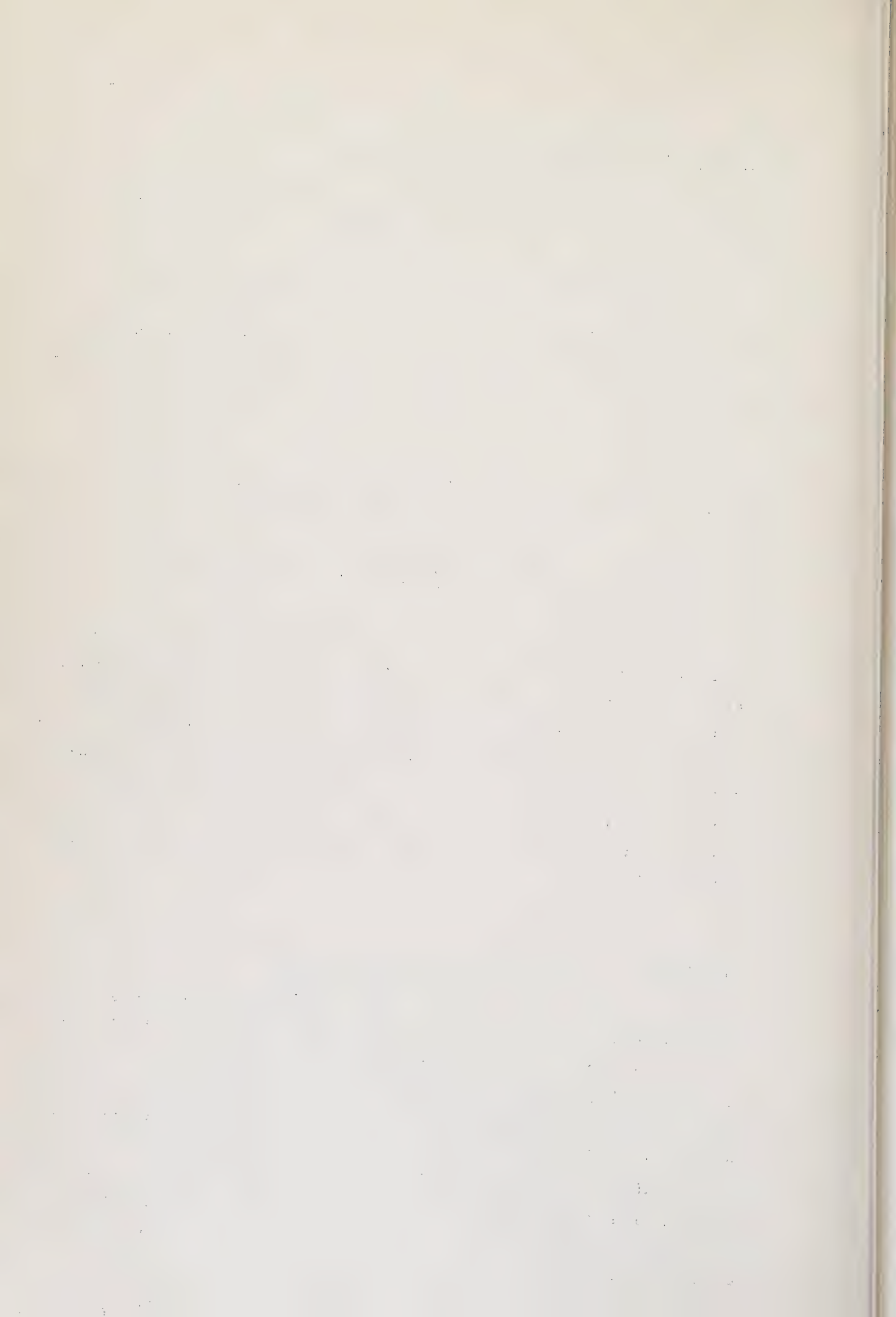
$$\left[{}^1_{01} \rightarrow {}^2_{02}, \mu_a, 16424.6 \text{ MHz} \right], \left[{}^0_{00} \rightarrow {}^1_{01}, \mu_a, 8212.5 \text{ MHz} \right]$$

On constate que la sélectivité de la pompe est à peu près similaire dans les deux cas, et tout à fait comparable aux résultats publiés par ailleurs (*), mais obtenus avec une cellule sans résonance microonde. On note une évolution de la forme du signal (voir fig. p. 124) et une diminution d'amplitude de 80% lorsqu'on s'écarte de la fréquence de $\pm 5 \text{ MHz}$, cette expérience met bien en relief l'efficacité de la sélectivité d'un système utilisant le principe de modulation par double résonance.

INFLUENCE DE LA PUISSANCE POMPE INCIDENTE

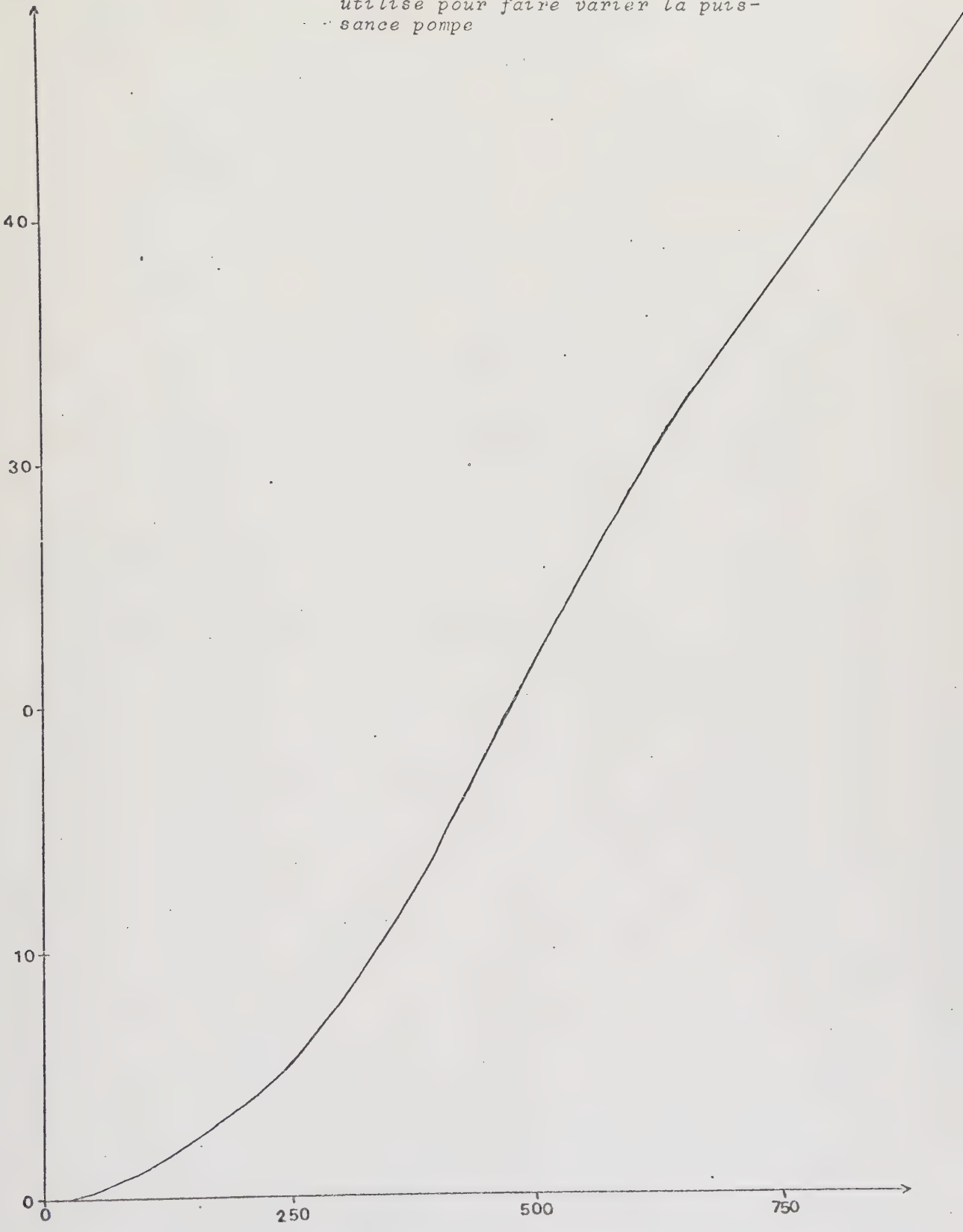
Nous avons suivi, pour différentes substances et différentes configurations double résonance, l'évolution du signal en fonction de la puissance de la pompe. La variation de celle-ci est obtenue au moyen de l'atténuateur placé entre le klystron et l'amplificateur T.O.P. (voir figure page 92 du parag. III-1) préalablement étalonné (la courbe d'étalonnage est donnée sur la fig. p.122), et en contrôlant le niveau de sortie. par ailleurs, on a pris la précaution de vérifier que le T.O.P. n'atteint jamais son régime de saturation, pour cette expérience.

(*) G. FLYNN, J. of Molecular Spectroscopy, 43, n°3, p.353/62

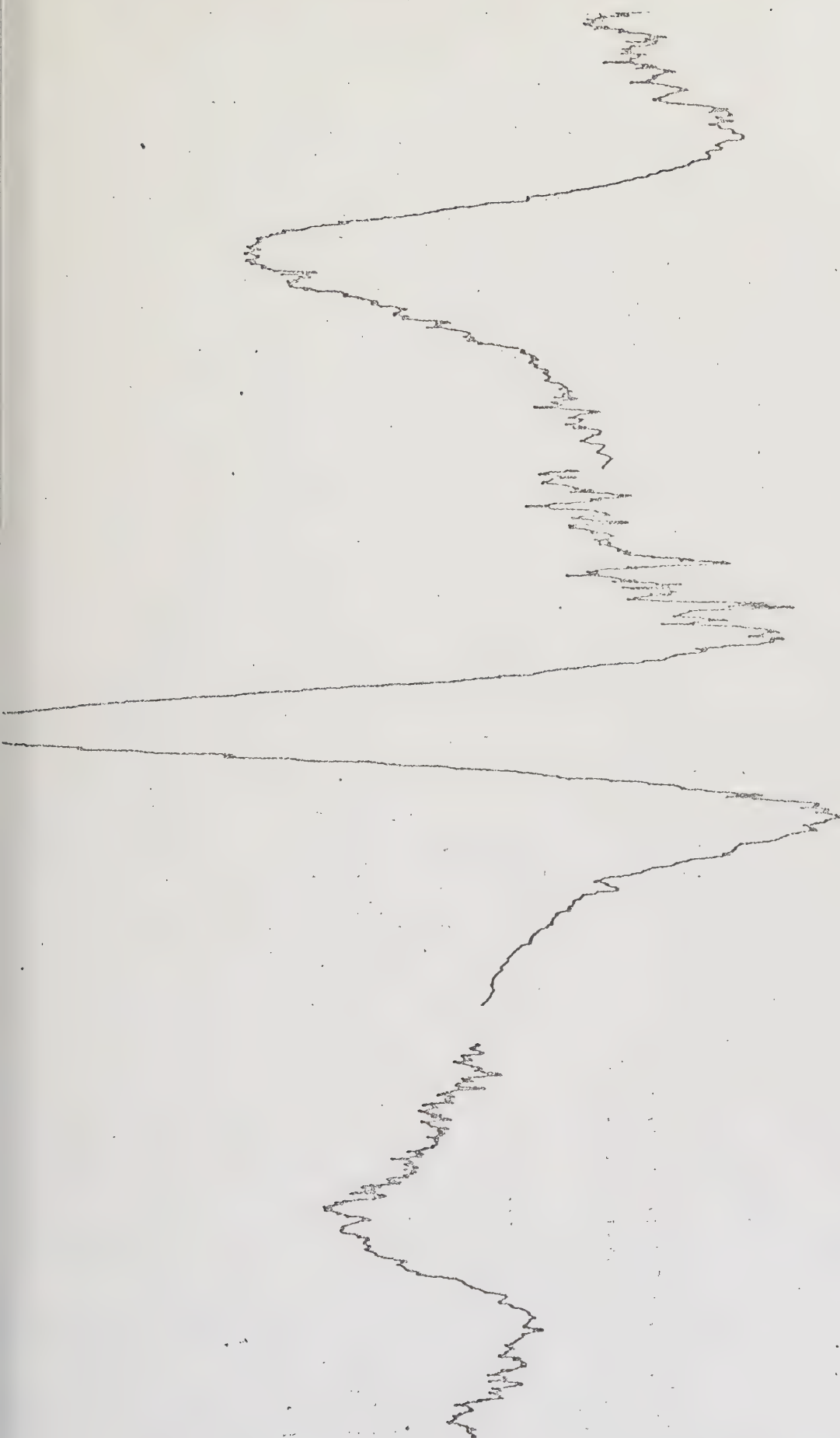


dB

*Courbe d'étalonnage de l'atténuateur
utilisé pour faire varier la puis-
sance pompe*





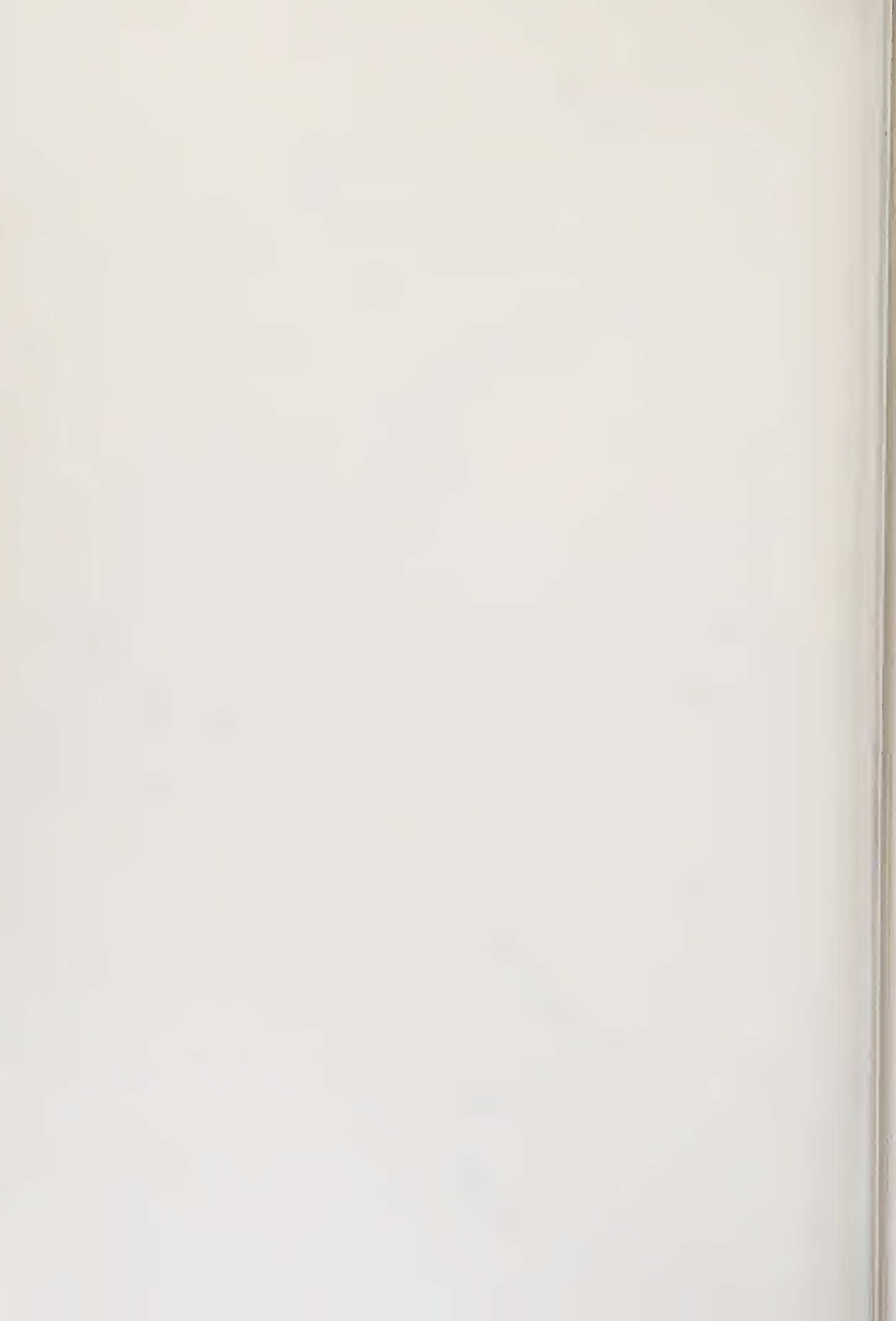


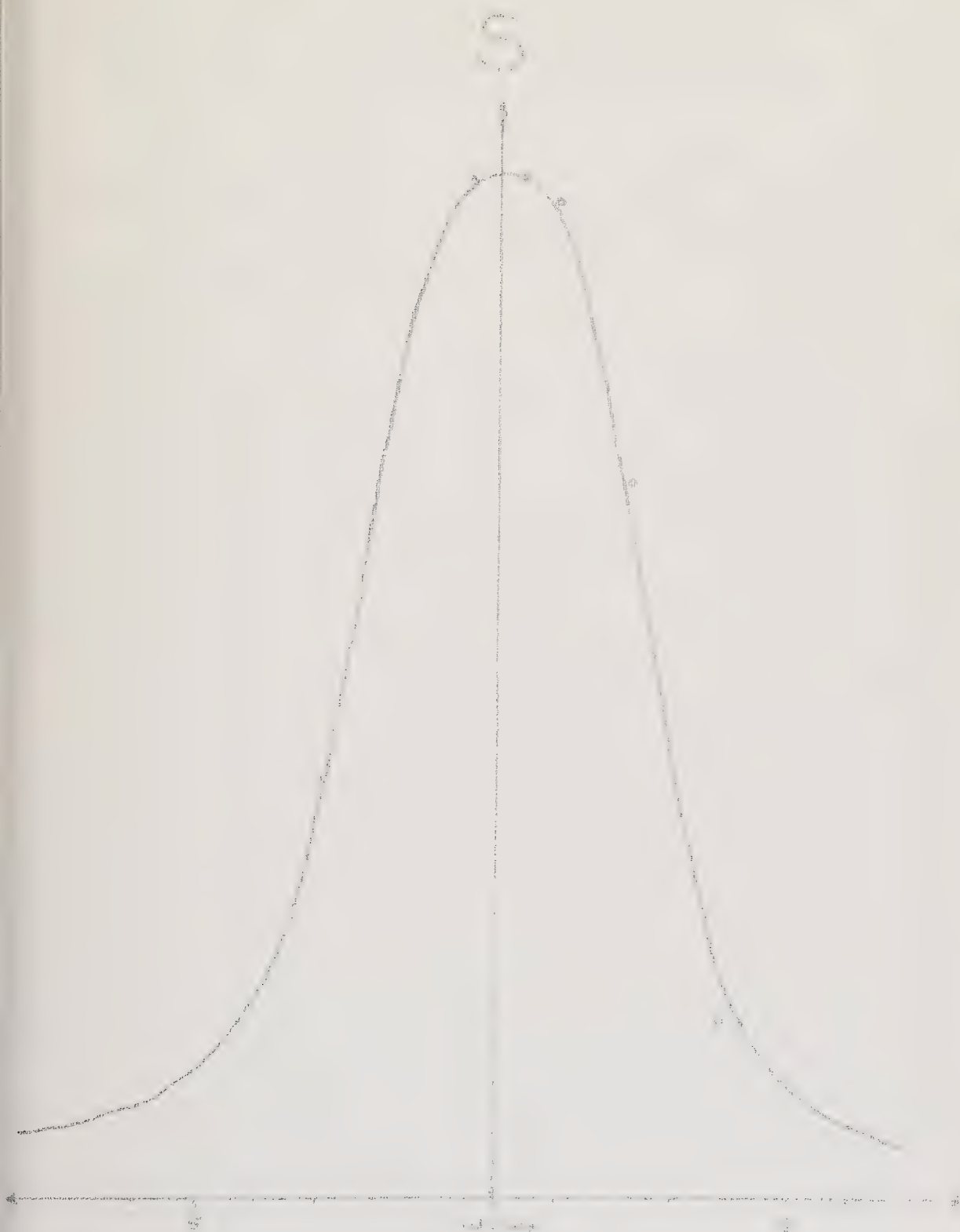
$\omega' = 15979.3 \text{ MHz}$

$\omega' = 15981.8 \text{ MHz}$

$\omega' = 15985.8 \text{ MHz}$

Evolution de la forme du signal lorsqu'on écarte la fréquence de la source pompe de la fréquence de la transition pompe





100-100 (100-100)

Evaluation du signal le 10/10/10. Site la fréquence de la
 source pompe de la fréquence de la transition pompe
 Acrylonitrile $\| 3_{12} \rightarrow 5_{03} \| 6, 15981.8 \| 3_{03} \rightarrow 4_{04} \| 6, 37804 \|$



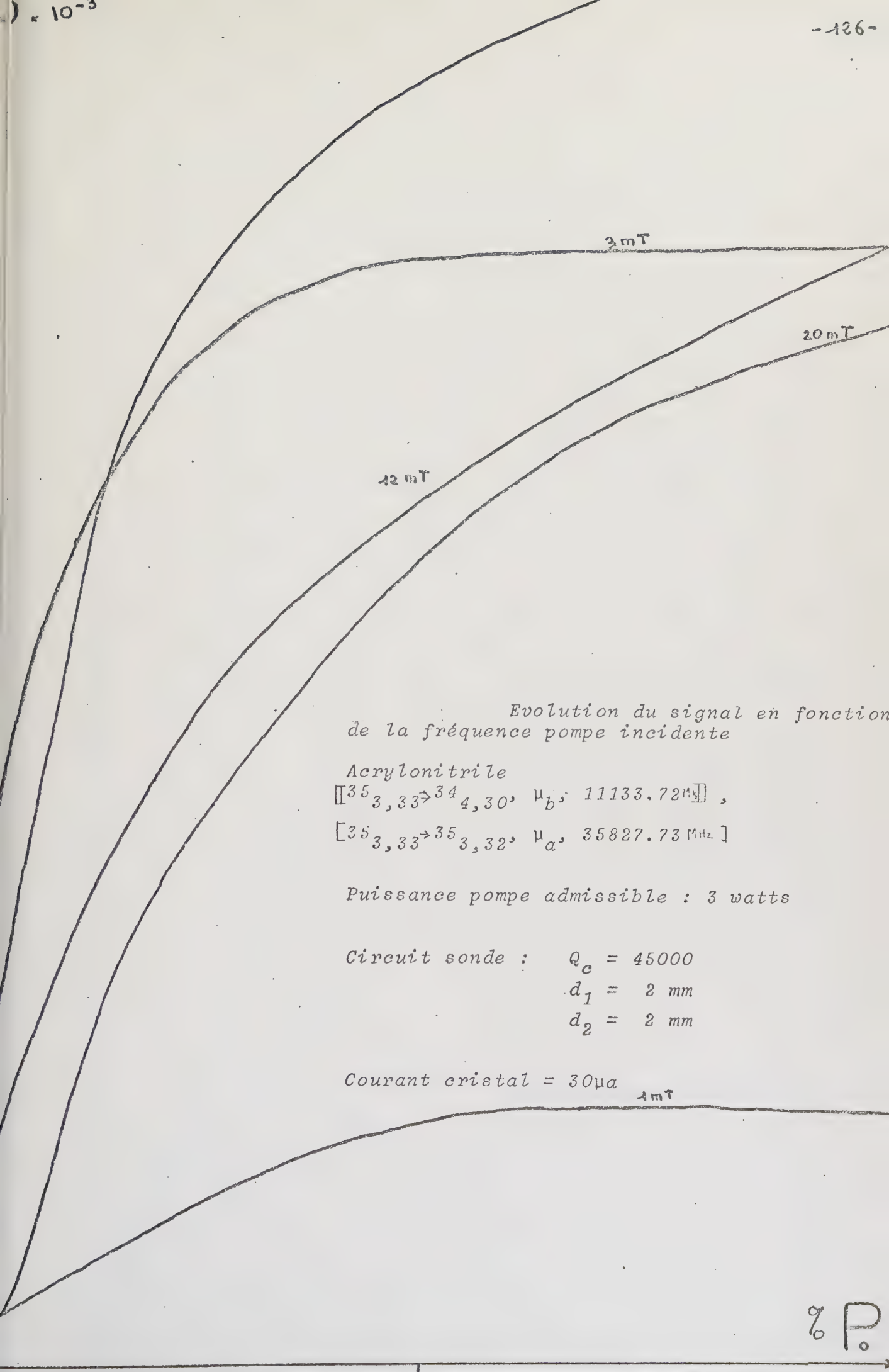
Les conditions expérimentales propres à chacune des expériences sont précisées sur les différentes figures les rapportant. (voir figures pages 126, 127, 128)

Le but essentiel de ces expériences était de répondre à la question soulevée par les travaux précédents sur le sujet(*), à savoir : jusqu'à quel point ^{peut-on} augmenter le signal en augmentant la puissance de la pompe ?

Si on se réfère à la théorie (voir paragraphe III-3), on devrait constater, en suivant l'évolution du signal avec la puissance pour différentes valeurs de la pression, une saturation des signaux, due, comme en modulation par effet Stark, à l'élargissement des raies avec la pression. Nous devons constater que cette situation n'a pas encore été atteinte, même dans le cas le plus favorable qui est celui décrit par la figure page 127 (fort moment de transition pour la pompe), et avec les niveaux de puissance importants que nous avons utilisés. Le domaine du "signal proportionnel à la puissance pompe", décrit dans les travaux précédents est cependant largement dépassé ; nous observons le fléchissement annonçant le phénomène de saturation par la pression ; mais le pallier attendu n'est pas encore atteint. Nous en concluons que les possibilités maximales de l'appareil ne sont pas atteintes.

Il y a lieu de noter que les pressions correspondant aux maximas sont supérieures à celles de ceux qu'on peut obtenir avec la modulation Stark. On est tenté d'admettre que la saturation par élargissement des transitions due à la pression apparaît plus tard, pour expliquer que ces maxima sont obtenus à des pressions anormalement élevées (180-150mT) pour les molécules étudiées.

(*) R.J. VOLPICELLI, O.L. STIEFVATER, G.W. FLYNN
Contrat N.A.S.A. - NASI-6308



Evolution du signal en fonction
de la fréquence pompe incidente

Acrylonitrile

$[^{35}_{3,33} \rightarrow ^{34}_{4,30}, \mu_b, 11133.72 \text{ MHz}]$,

$[^{35}_{3,33} \rightarrow ^{35}_{3,32}, \mu_a, 35827.73 \text{ MHz}]$

Puissance pompe admissible : 3 watts

Circuit sonde : $Q_c = 45000$

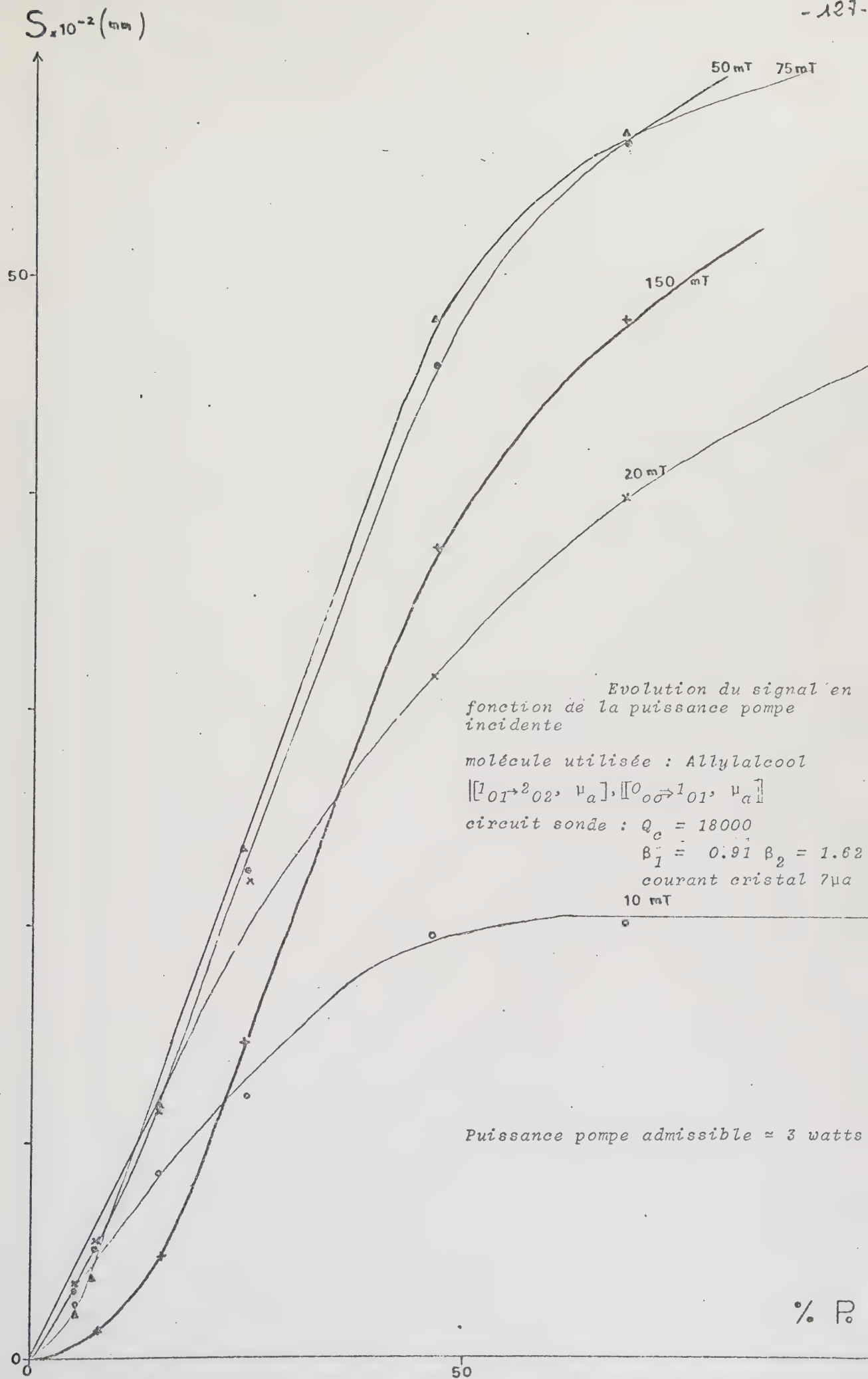
$d_1 = 2 \text{ mm}$

$d_2 = 2 \text{ mm}$

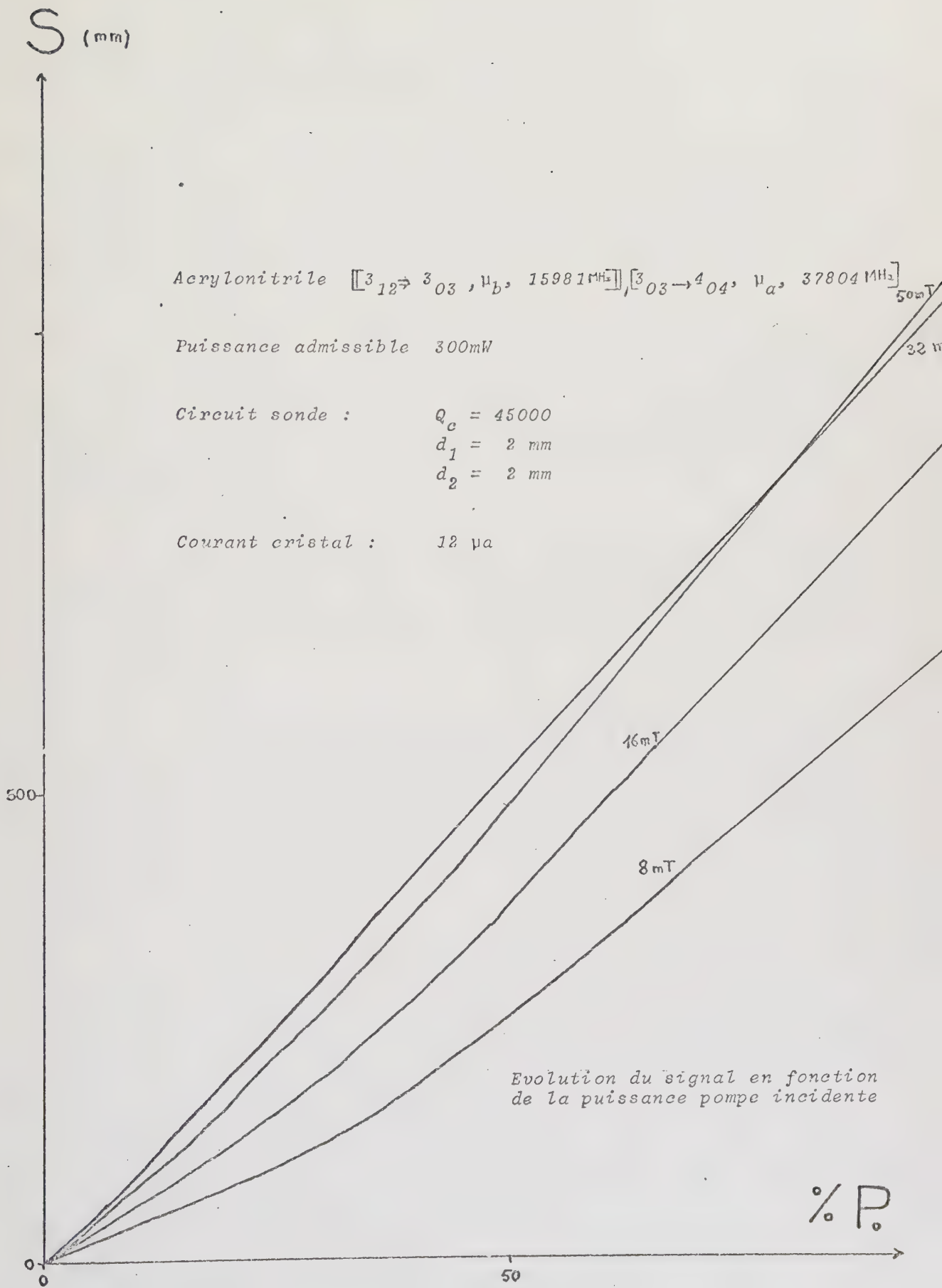
Courant cristal = 30 μa

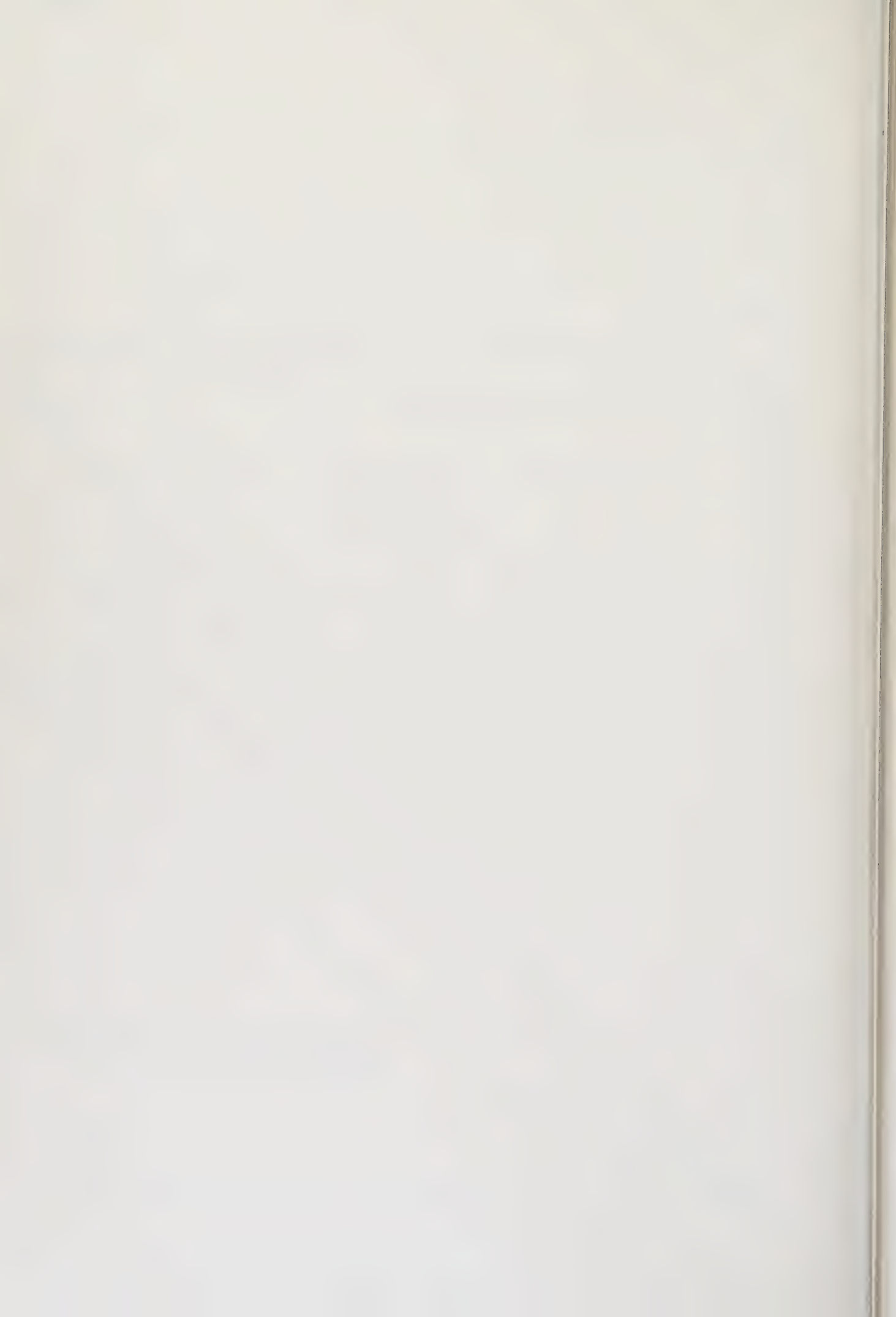
4 mT











PROBLEMES DE L'INTERCONNEXION DES CIRCUITS "POMPE ET SONDE"

Un phénomène de fuite du circuit pompe vers le circuit sonde est apparu pour des niveaux de puissance élevés. Le défaut apparaît en particulier lorsque la fréquence de la transition sonde est dans un domaine de fréquence voisin du double de la fréquence pompe. Ceci nous a fait penser à un problème d'harmonique.

En effet, l'amplificateur à T.O.P. est un élément non linéaire engendrant des signaux parasites (harmoniques), qui, aux niveaux de puissance auxquels nous travaillons peuvent être suffisamment intenses pour être détectés par le détecteur sonde.

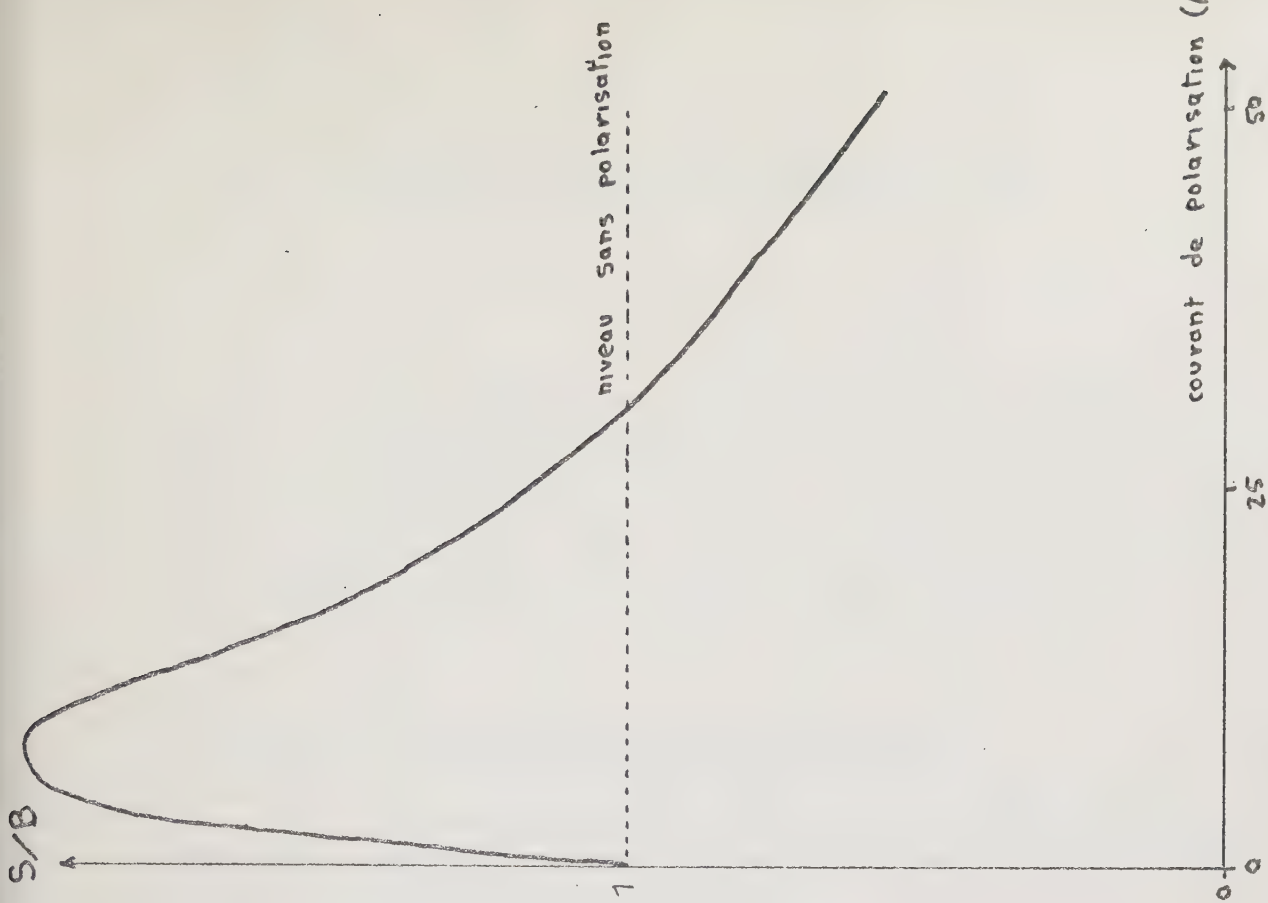
Nous avons résolu partiellement le problème en limitant le diamètre de l'iris de couplage de sortie de la sonde (à la valeur de 2,5mm) et en filtrant le signal délivré par le T.O.P. (*)

Il est possible que ce phénomène, qui limite actuellement la sensibilité, puisse être encore amélioré, sinon annihilé, par un changement de disposition relative des résonateurs. Il est probable en effet que ces fuites proviennent de ce que le faisceau pompe "lèche" le miroir plan du résonateur sonde.

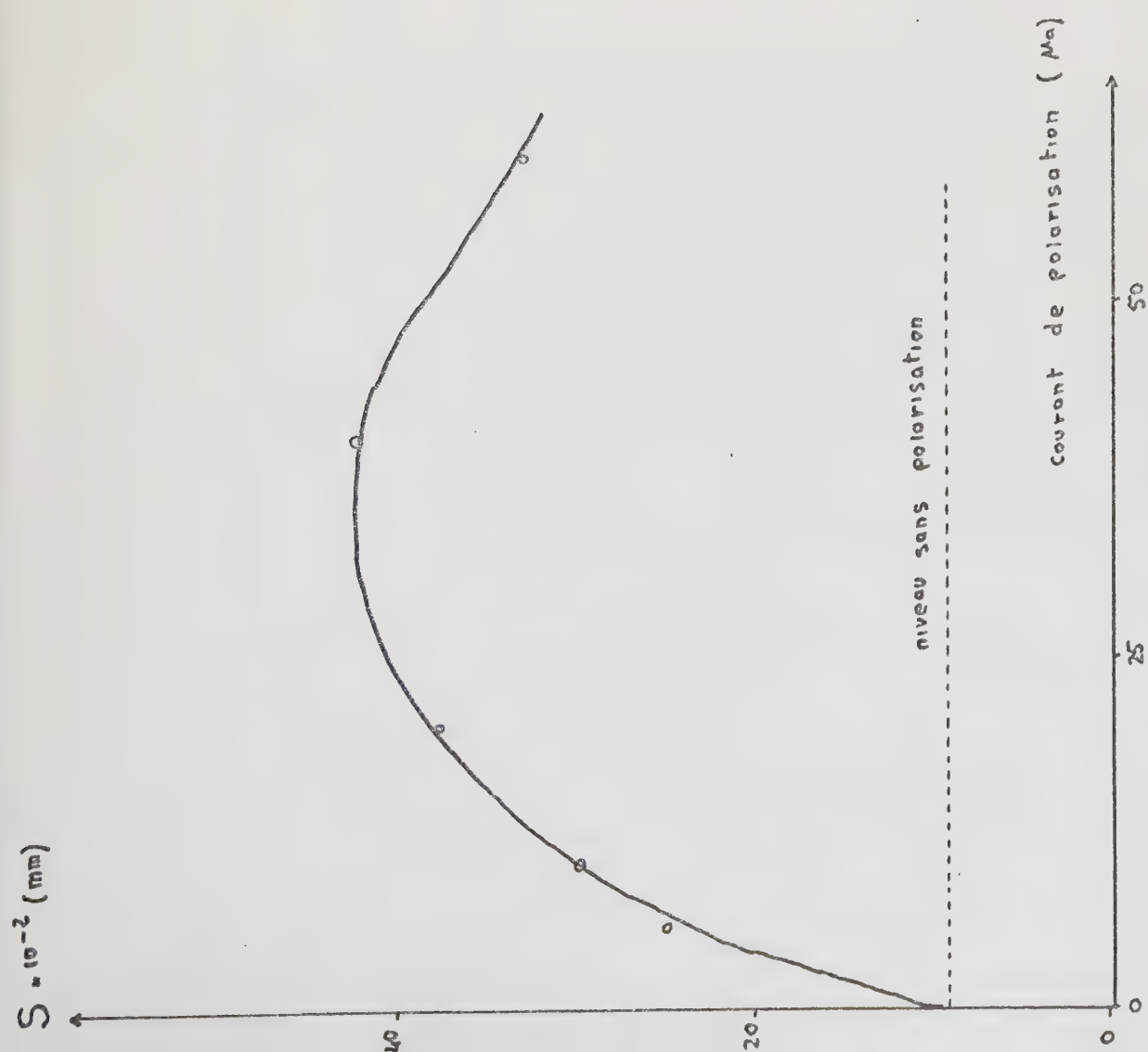
Néanmoins, le fait de réduire le diamètre de l'iris de couplage de sortie de la sonde provoque une diminution importante de la puissance sonde arrivant au détecteur (courant cristal de l'ordre du microwatt), qui entraîne une perte de sensibilité du spectrographe. On peut la récupérer partiellement en utilisant une polarisation de cristal mise au point au laboratoire (**), qui améliore le rapport signal sur bruit d'un facteur deux à trois (voir figure page suivante)

(*) J. GOULON, J. BRONDEAU, J.P. SARTEAUX, G. ROUSSY
Rev. Phys. Appl. (1973), 8, p. 165

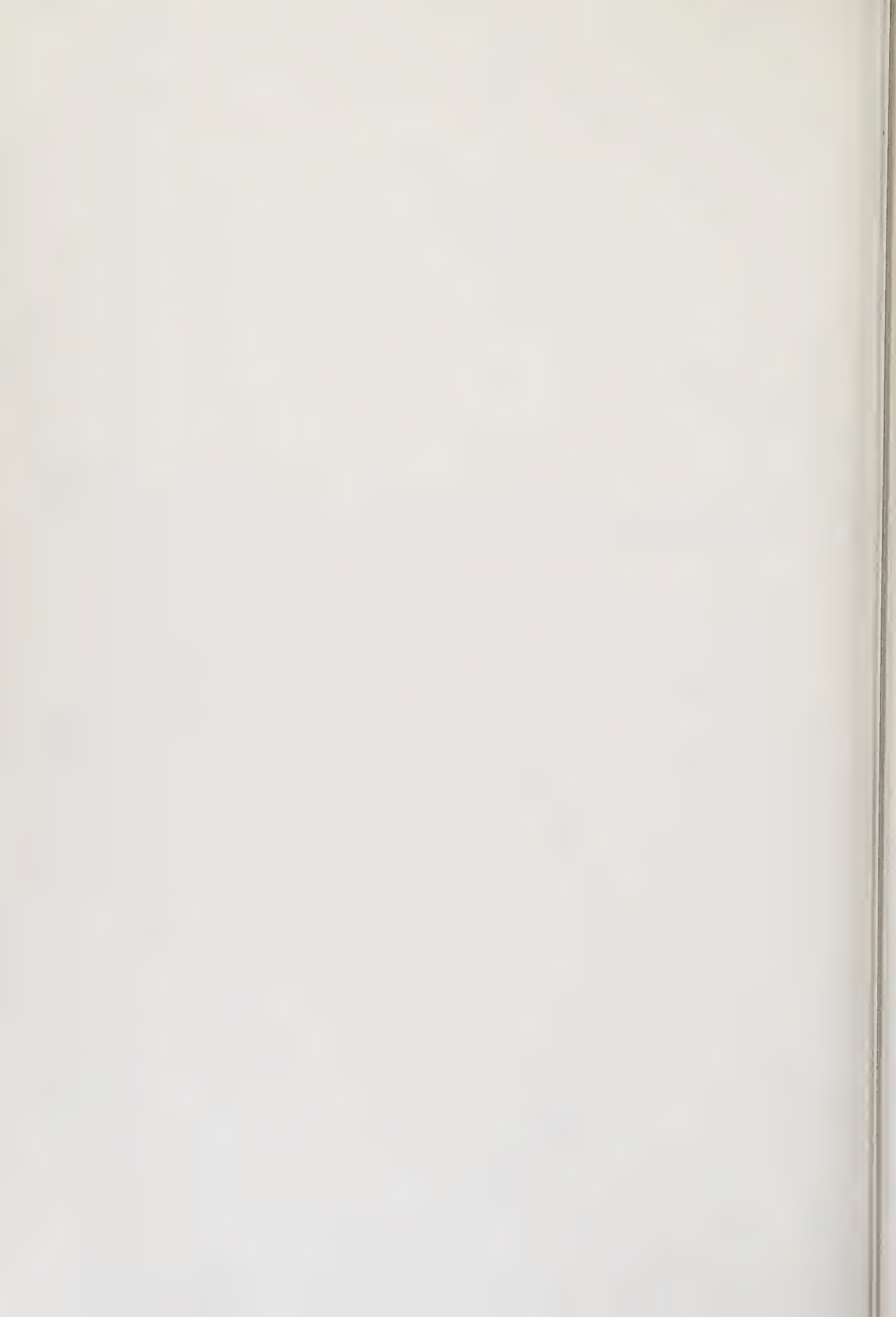
(**) G. ROUSSY, J. GOULON, J. DEMAISON
Onde Electrique (1970), 50, p. 340



Courant cristal sans polarisation $0.85 \mu a$
 Pression : $25 mT$
 Alylalcool $[0_{00} \rightarrow 1_{01}, \mu_a, 8551 MHz]$
 $[1_{01} \rightarrow 2_{02}, \mu_a, 17102 MHz]$



Influence d'un courant de polarisation



III-6 INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences qui sont décrites dans ce paragraphe ont été effectuées à température ambiante, pour des configurations de couplage pompe et sonde données, ainsi que pour des échantillons gazeux, des niveaux de puissance sonde et pompe qui sont précisés pour chacune d'entre elles.

INFLUENCE ET CHOIX DE LA TRANSITION POMPE

Les considérations théoriques précisées dans l'annexe B-I montrent que l'efficacité de la modulation dépend d'un paramètre, δ , qui s'exprime par :

$$\delta = \frac{|\mu_p|^2 |E|^2 \tau^2}{4\hbar^2}$$

où $|\mu_p|$ est le moment de transition de la pompe

$|E|^2$ est le carré du champ vu par les molécules. Il est proportionnel à la puissance pompe dans la cavité

τ est le temps moyen de collisions de la molécule impliquée dans la transition

Il est important de constater que le choix de la transition pompe gère l'efficacité de la modulation. Si nous explicitons le facteur $|\mu_p|^2$, il vient

$$|\mu_p|^2 = \frac{\lambda_{J,\tau(\kappa)} \mu_p^2}{2J+1}$$

où μ_p est la composante du moment dipolaire induisant la transition pompe

$\lambda_{J,\tau(\kappa)}$ est le facteur d'intensité réduite dépendant des niveaux quantiques inférieurs et supérieurs entre lesquels

se fait la transition pompe, et du paramètre d'asymétrie $\kappa(*)$

J est le nombre quantique principal caractérisant le niveau inférieur de rotation considéré.

Il conviendra donc de choisir une transition pompe relative à :

- une composante de moment dipolaire importante
- un facteur d'intensité réduite aussi important que possible
- une valeur de J la plus faible possible.

Ainsi la meilleure transition pompe pour un rotateur ayant un fort moment dipolaire μ_a sera la transition

$$^a_R \quad 0_{00} \rightarrow 1_{01}$$

compte-tenu de l'influence du dénominateur.

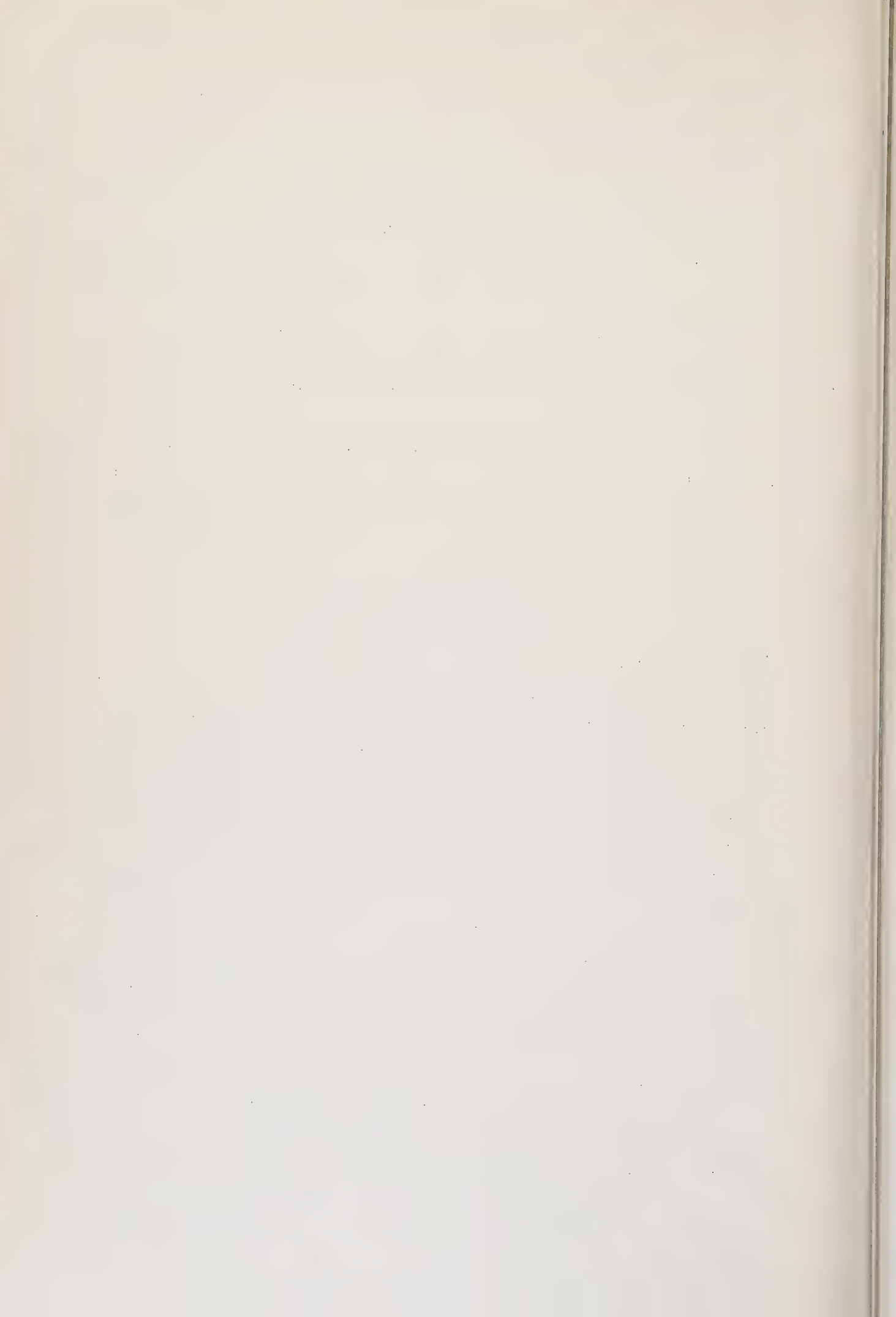
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Aucune expérience n'est rapportée, du fait de l'impossibilité de faire varier le paramètre température dans notre spectrographe. Néanmoins, nous pouvons prévoir des gains de sensibilité allant jusqu'à 10, par comparaison avec des résultats obtenus avec un spectrographe double résonance cellule en ligne, à la température de la neige carbonique par d'autres auteurs.

Ce gain peut être attribué à une augmentation de sensibilité du signal observé en sonde du même type que celle que nous avons observée en utilisant la modulation par effet Stark.

Il est probable qu'une variation de température affectera l'efficacité de la modulation elle-même qui est basée sur la variation de population du niveau commun.

(*) P.C. CROSS, R.M.HAINER C.W. KING, J. of Chem. Phys.
12, p.210, 1944



Il convient d'envisager dès à présent pour ce type de spectromètre une variation de température de la cellule comme celle que nous préconisons pour les spectromètres à modulation par effet Stark.

INFLUENCE DE LA PRESSION

Les expériences décrites dans ce paragraphe sont à rapprocher de celles décrites dans les par. III-4 et III-5, concernant les influences des niveaux de puissance pompe et sonde. Elles ont été effectuées à température ambiante, sur l'allylalcool, avec les transitions :

$$[1_{01} \rightarrow 2_{02}, \mu_a, 17101.9 \text{ MHz}] [0_{00} \rightarrow 1_{01}, \mu_a, 8551.6 \text{ MHz}]$$

pour une configuration de couplage et un niveau de puissance sonde, choisis de manière à ce que les phénomènes de saturation n'interviennent pas, et caractérisés par :

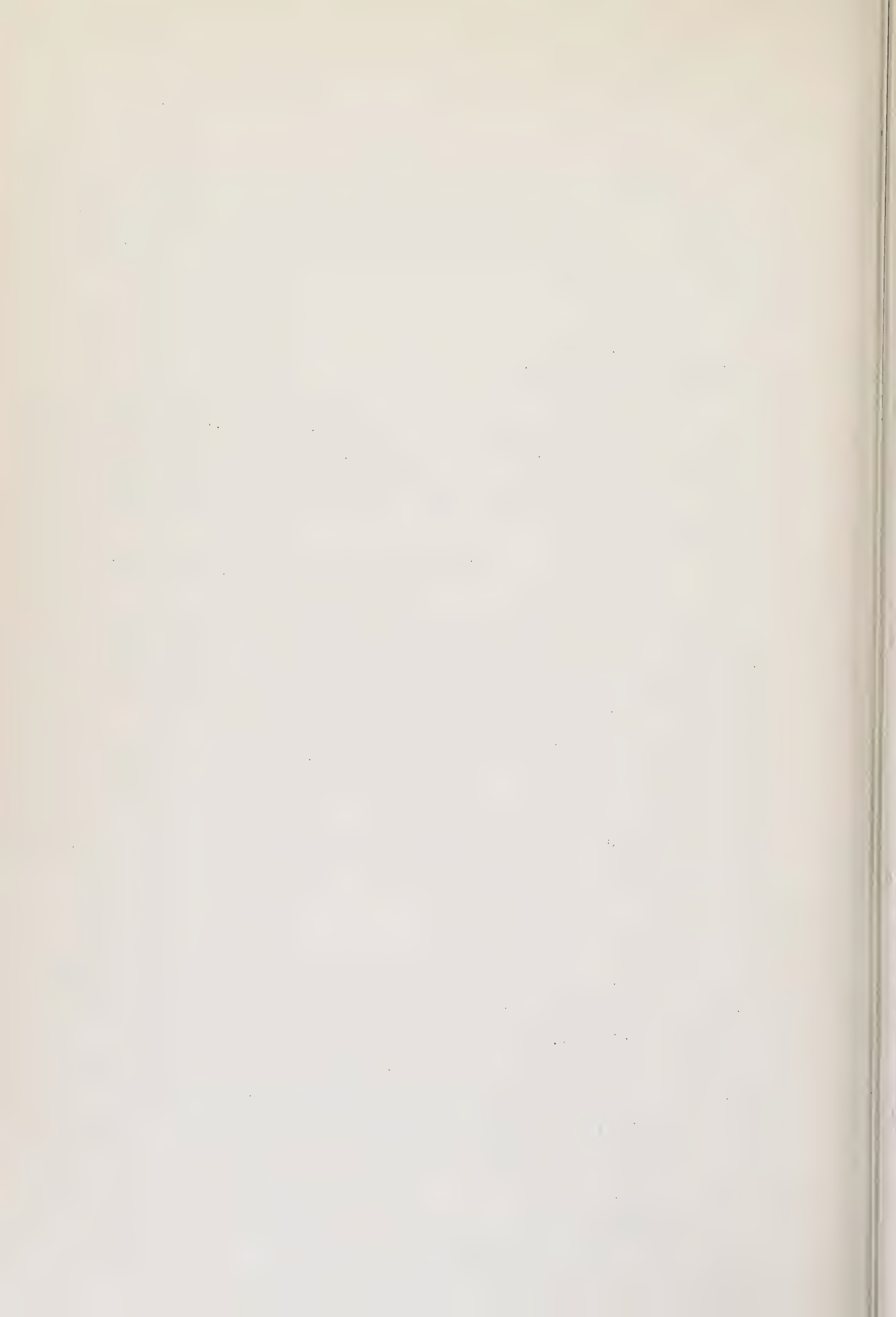
$$\left. \begin{array}{l} Q_o = 64100 \\ Q_C = 18000 \\ \beta_1 = 1,64 \\ \beta_2 = 0,91 \end{array} \right\} \text{circuit sonde}$$

et une configuration pompe caractérisée par :

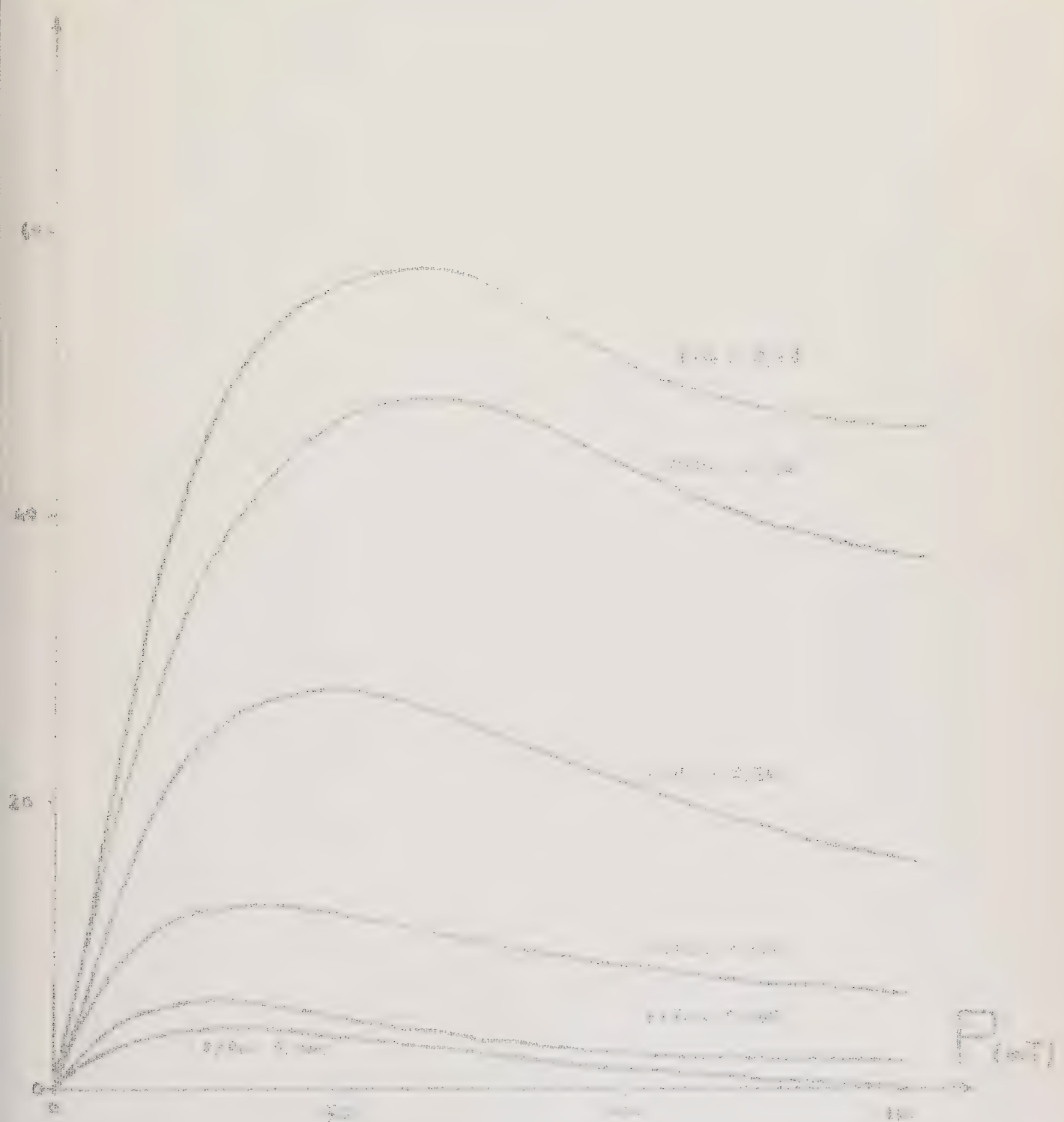
$$\begin{array}{l} Q_C = 11000 \\ d_1 = 10 \text{ mm} \\ d_2 = 4 \text{ mm} \end{array}$$

Nous avons suivi l'évolution du signal avec la pression, et ce pour différentes valeurs de niveau de puissance pompe (voir fig. p.134). Celle-ci est tout à fait conforme à ce que prévoit la théorie (voir par. III-3), à savoir : dans le domaine des basses pressions, l'efficacité de modulation étant voisine de 100%, le signal augmente avec la pression comme le facteur :

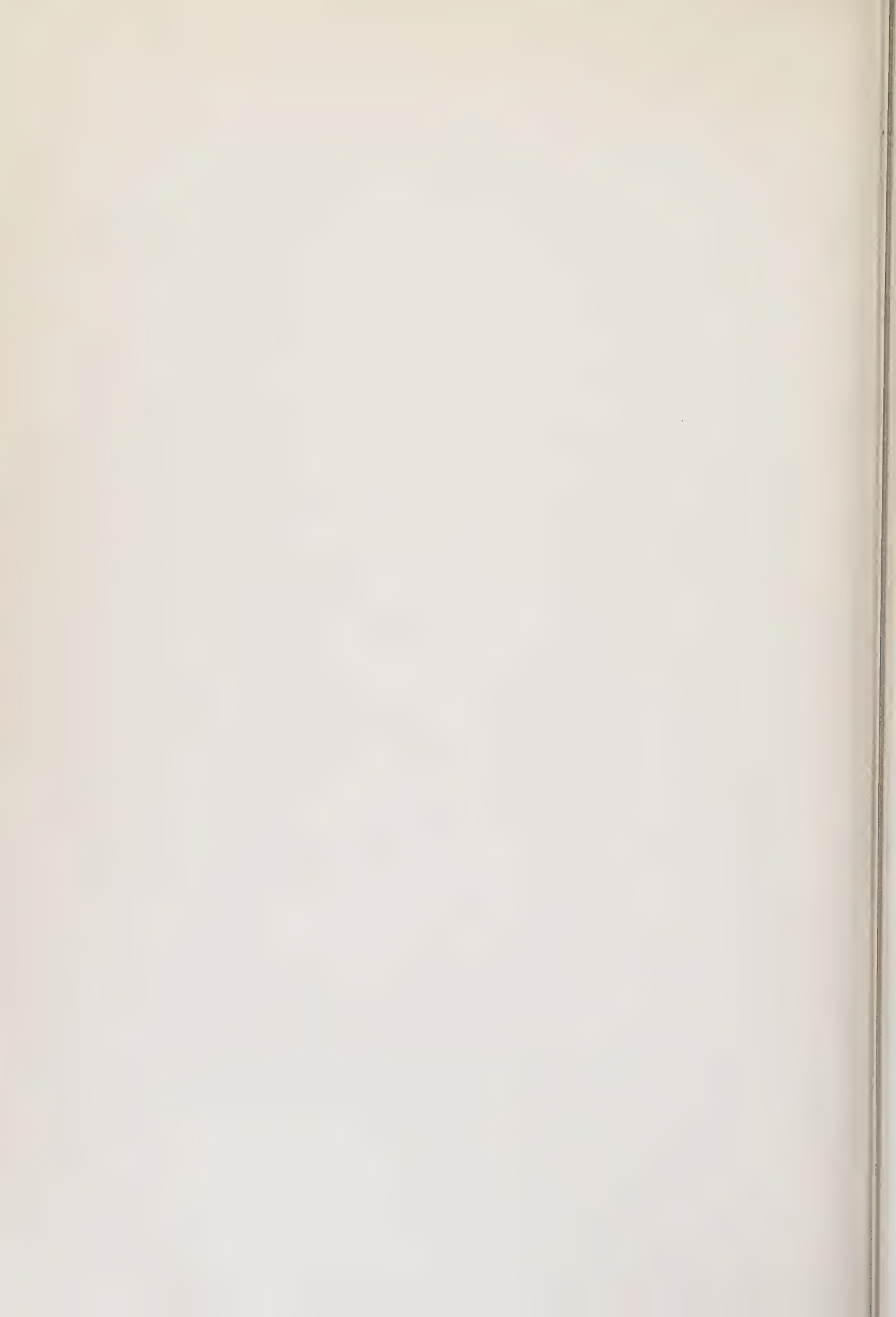
$$\frac{S^{\circ}.p}{\Delta v_{\text{exp}}}$$



S. 100



() courbes au signal avec x_0



où S° est un facteur dépendant du produit étudié, de la transition sonde utilisée, et du niveau de puissance sonde.

P est la pression totale de l'échantillon.

$\Delta\nu_{\text{exp}}$ est la largeur de raie expérimentale de la transition utilisée.

avec une évolution identique à celle décrite pour la spectroscopie à modulation par effet Stark dans le paragraphe I-3.

Lorsque la pression augmente encore, l'efficacité de la modulation diminue ; le signal passe par un maximum, puis décroît plus ou moins rapidement, suivant le niveau de puissance utilisé.

On note que l'abscisse du maximum observé se déplace vers les hautes pressions lorsque le niveau de puissance pompe augmente et ne se stabilise pas, ce qui confirme l'analyse donnée au paragraphe III-5: Le niveau de puissance dont on dispose ne permet pas d'obtenir l'efficacité maximale de modulation (le maximum observé serait alors indépendant de la pression et du niveau de puissance).

III-7 POSSIBILITES ANALYTIQUES QUALITATIVES ET QUANTITATIVES DU SPECTROMETRE A DEUX CAVITES

SENSIBILITE DU SPECTROGRAPHE DOUBLE RESONANCE

Nous avons utilisé pour chiffrer la sensibilité du spectrographe double résonance les résultats préliminaires obtenus sur des mélanges de butène 1 et de butène 2 avec le spectrographe à modulation par effet Stark.

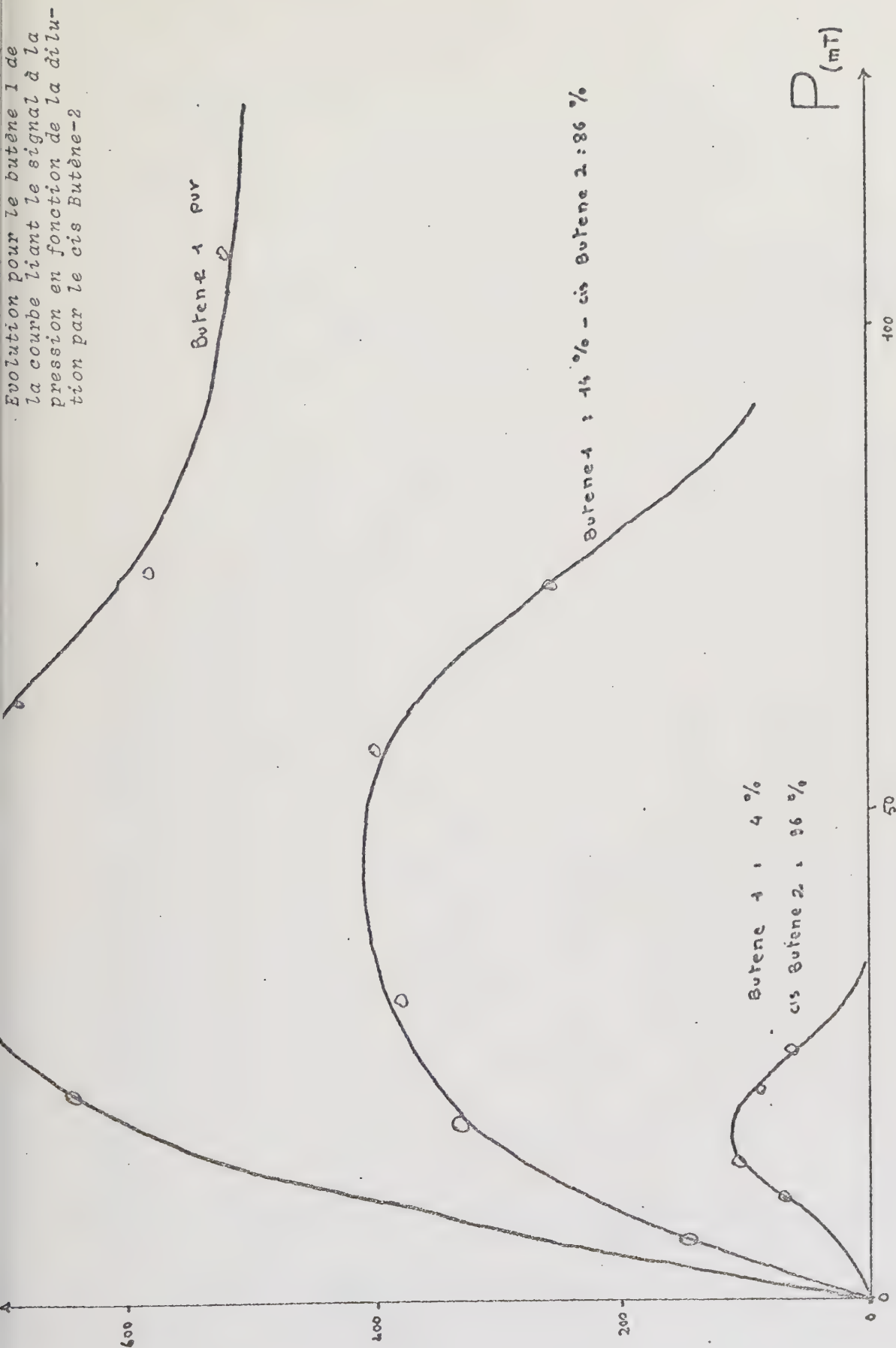
Dans un premier temps, nous avons suivi pour différents mélanges de butène 1 et de butène 2, à température ambiante et au niveau de puissance pompe maximum l'évolution du signal avec la pression (voir fig. page 137). Le butène 1 est détecté par sa forme isomère skew, et les transitions :

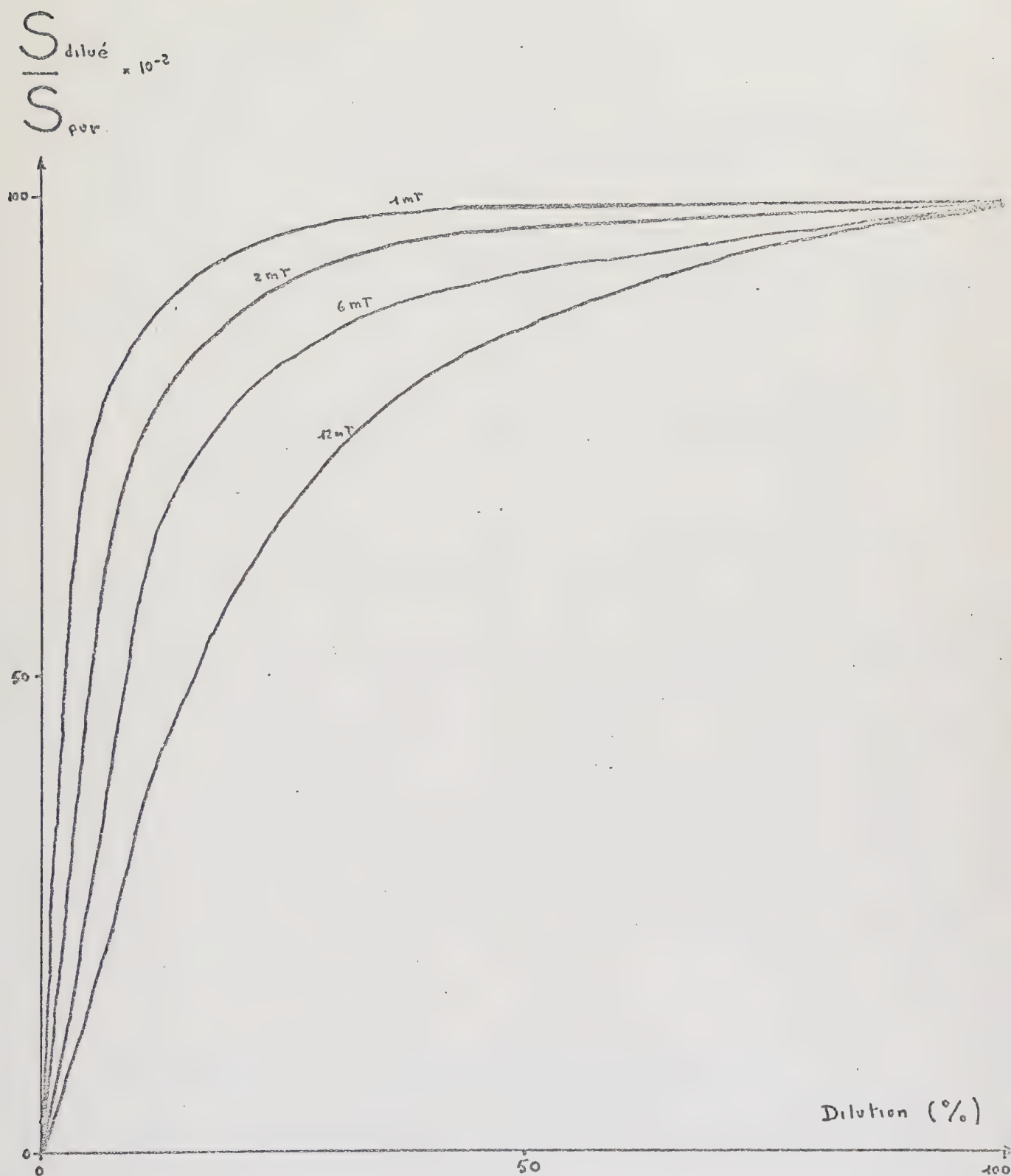
$$0_{00} \rightarrow 1_{01}, \mu_a, 8212.6 \text{ MHz} \quad 1_{01} \rightarrow 2_{02}, \mu_a, 16424.8 \text{ MHz}$$

On constate que malgré les problèmes de fuites soulevés au paragraphe III-5, on parvient à détecter la présence de butène 1 dilué à environ 5%, ce qui, compte-tenu des conditions expérimentales (température ambiante, faible valeur de la fréquence de la transition sonde utilisée) donne un gain de sensibilité de l'ordre de 10 à l'avantage du spectromètre à cavité utilisant une modulation par double résonance par rapport au spectromètre à modulation Stark.

Dans un deuxième temps, nous avons suivi la dilution progressive de l'acrylonitrile dans de l'air (voir fig. page 138). Il est intéressant de noter que nous avons pu travailler jusqu'à des pressions totales de l'ordre de 500mT, bien que la transition pompe utilisée soit relativement faible sans que les phénomènes d'élargissement des raies gênent l'observation. Cette pression relativement élevée contraste avec les valeurs

Evolution pour le butène 1 de
la courbe liant le signal à la
pression en fonction de la dilu-
tion par le cis Butène-2





Evolution du signal de l'acrylonitrile en fonction de la dilution par l'air.

limites habituelles. Ce résultat peut être expliqué si on le rapproche de ceux du paragraphe III-6 qui indiquent que les raies obtenues en double résonance semblent plus fines que celles obtenues lorsqu'on utilise la modulation Stark.

En ce qui concerne la sensibilité ultime possible du spectrographe double résonance, il est clair que nous ne l'avons pas encore atteinte :

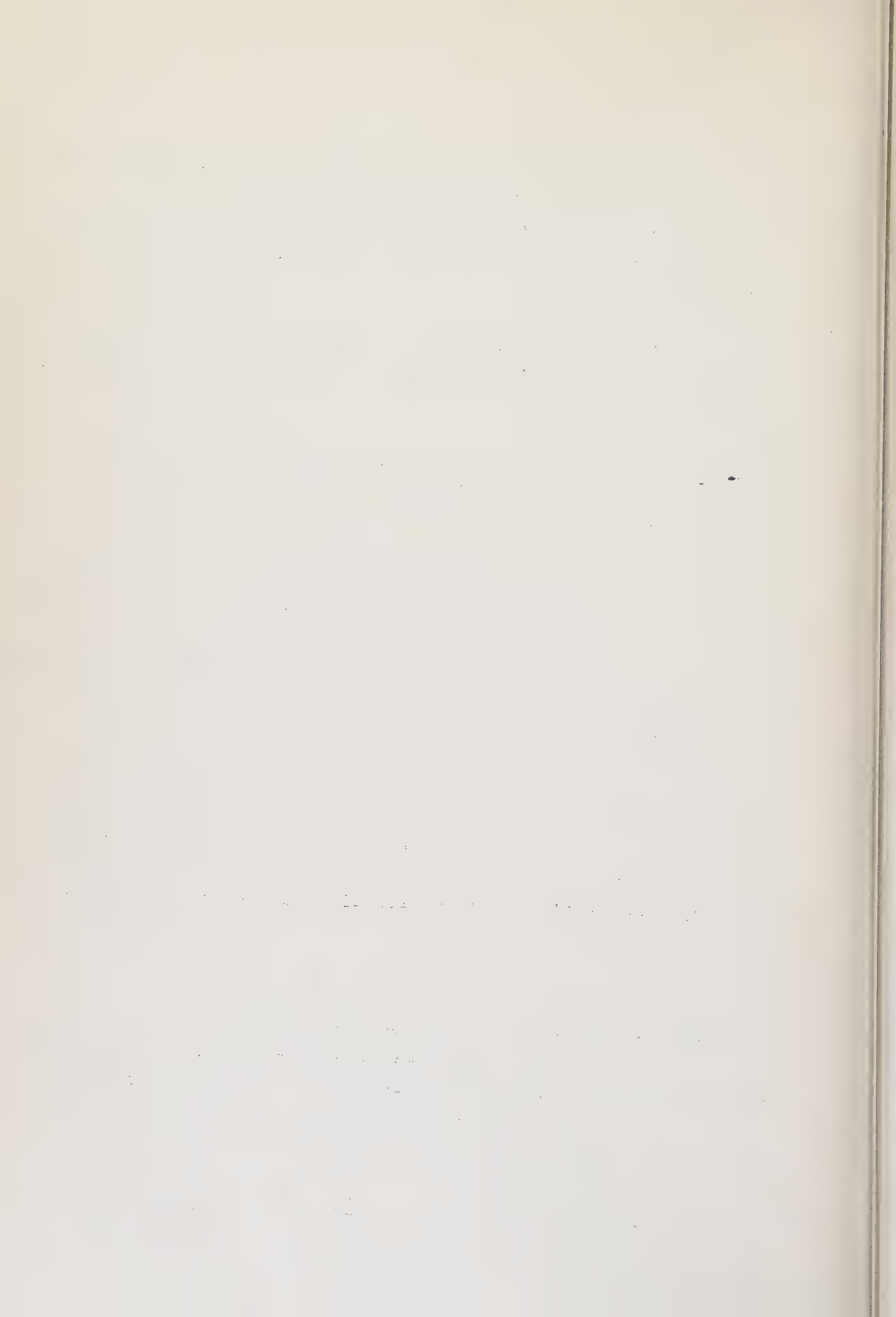
- les niveaux de puissance que nous avons utilisés ne sont pas encore suffisants (voir les résultats de ce paragraphe).
- les fuites de l'énergie de la pompe vers la sonde limitent actuellement la sensibilité
- un gain de sensibilité non négligeable doit être obtenu dès que les facteurs de couplage pourront être optimisés sur place

Ces conclusions laissent intact l'espoir que nous avons fondé dans ce type d'appareil pour la détection spécifique d'un produit ayant un grand moment dipolaire. Il est bien entendu que le manque de mobilité en fréquence de ce spectrographe, implique une utilisation en tant que détecteur à fréquence fixe.

ASPECT QUANTITATIF : POSSIBILITES DE DOSAGE

L'examen théorique des signaux de double résonance, précisé dans le par. III-3, conduit à l'expression analytique :

$$S(\omega) = S^0 h \nu_s \left[\frac{|\mu_s E_s|^2}{2\hbar} \right]^2 \tau \left[\frac{2(\eta_1 - \eta_2)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 \tau^2} - \frac{\left| \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_3) - \eta_2 \right|}{1 + (\omega - \omega_0 + \left| \frac{\mu_p E_p}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2} - \frac{\left| \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_3) - \eta_2 \right|}{1 + (\omega - \omega_0 - \left| \frac{\mu_p E_p}{2\hbar} \right|)^2 \tau^2} \right]$$



où η_1, η_2, η_3 sont les populations respectives des niveaux de rotation 1,2,3 intervenant dans la configuration double résonance : 1 et 2 pour la sonde, et 1 et 3 pour la pompe.

$\omega_0 = 2\pi\nu_s$ est la fréquence de la transition sonde

$|\mu_p|, |\mu_s|$ sont les moments de transition respectifs de la pompe et de la sonde

E_p, E_s sont les champs pompe et sonde, vus par les molécules

τ est le temps moyen de collision de la molécule irradiée.

L'intensité intégrée, I_{ω_0} , du signal s'obtient en intégrant entre $-\infty$ et $+\infty$ toute cette expression. Il vient :

$$I_{\omega_0} = S^0 h_{\nu_s} \left| \frac{\mu_s E_s}{2\hbar} \right|^2 (\eta_1 - \eta_3)$$

Si nous divisons haut et bas cette expression par la quantité $(\eta_1 - \eta_2)$, il vient :

$$I_{\omega_0} = S^0 h_{\nu_s} \left| \frac{\mu_s E_s}{2\hbar} \right|^2 (\eta_1 - \eta_2) \frac{\eta_1 - \eta_3}{\eta_1 - \eta_2}$$

Le terme $S^0 h_{\nu_0} \left| \frac{\mu_s E_0}{2\hbar} \right|^2 (\eta_1 - \eta_2)$ n'est autre à un facteur près que l'intensité intégrée du signal qu'on observerait en modulation par double résonance dans le même spectrographe. Nous le désignerons par

$$2S^0 h_{\nu_s} \left| \frac{\mu_s E_s}{2\hbar} \right|^2 (\eta_1 - \eta_2) = I^s(E_p = 0)$$

Il reste à expliciter le terme $\frac{\eta_1 - \eta_3}{\eta_1 - \eta_2}$. Si nous admettons que le niveau de puissance pompe est suffisant pour saturer au moins partiellement la transition pompe, le facteur

$(\eta_1 - \eta_3)$ s'exprime par (*)

$$\eta_1 - \eta_3 = (\eta_1 - \eta_3)^{\circ} \frac{1}{1 + \pi}$$

où $(\eta_1 - \eta_3)^{\circ}$ représente la différence des populations des niveaux 1 et 3 supposés en équilibre thermodynamique

π est une quantité proportionnelle à la puissance pompe.

Le niveau de puissance sonde est supposé être suffisamment faible pour que le facteur $(\eta_1 - \eta_2)$ corresponde à la différence des populations des niveaux 1 et 2 en équilibre thermodynamique. Dans ce cas :

$$(\eta_1 - \eta_2) = (\eta_1 - \eta_2)^{\circ}$$

Sachant que :

$$\begin{aligned} (\eta_1 - \eta_2)^{\circ} &= \eta_1 (1 - e^{-\frac{h_{vs}}{\kappa T}}) \approx \eta_1 \frac{h_{vs}}{\kappa T} \\ (\eta_1 - \eta_3)^{\circ} &= \eta_1 (1 - e^{-\frac{h_{vp}}{\kappa T}}) \approx \eta_1 \frac{h_{vp}}{\kappa T} \end{aligned}$$

on en déduit l'expression de l'intensité intégrée du signal observé en présence d'un niveau de puissance pompe mesuré sur la quantité π

$$I_{\omega_0}(\pi) = I^S(E_p = 0) \frac{\nu_p}{2\nu_s} \frac{1}{1+\pi}$$

Le signal intégré observé expérimentalement $I_{\omega_0}^{D.R.}$ correspond en fait à la quantité :

$$I_{\omega_0}^{D.R.} = I_{\omega_0}(\pi) - I_{\omega_0}(0)$$

c'est à dire :

$$I_{\omega_0}^{D.R.} = I^S(E_p = 0) \frac{\nu_p}{2\nu_s} \frac{\pi}{1+\pi} \quad (1)$$

(*) C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW, Microwave spectroscopy, Mc Graw-Hill Book Company, p. 373

où ν_p et ν_s sont les fréquences pompes et sondes respectives

$I^S(E_p = 0)$ a été défini précédemment

π est une mesure de la puissance pompe.

Elle peut être obtenue expérimentalement à partir de l'aire intégrée du signal. En effet, si :

$$R_{10} = \frac{I_{\omega_0}^{D.R}(\pi^0)}{I_{\omega_0}^{D.R}(\pi^0/10)}$$

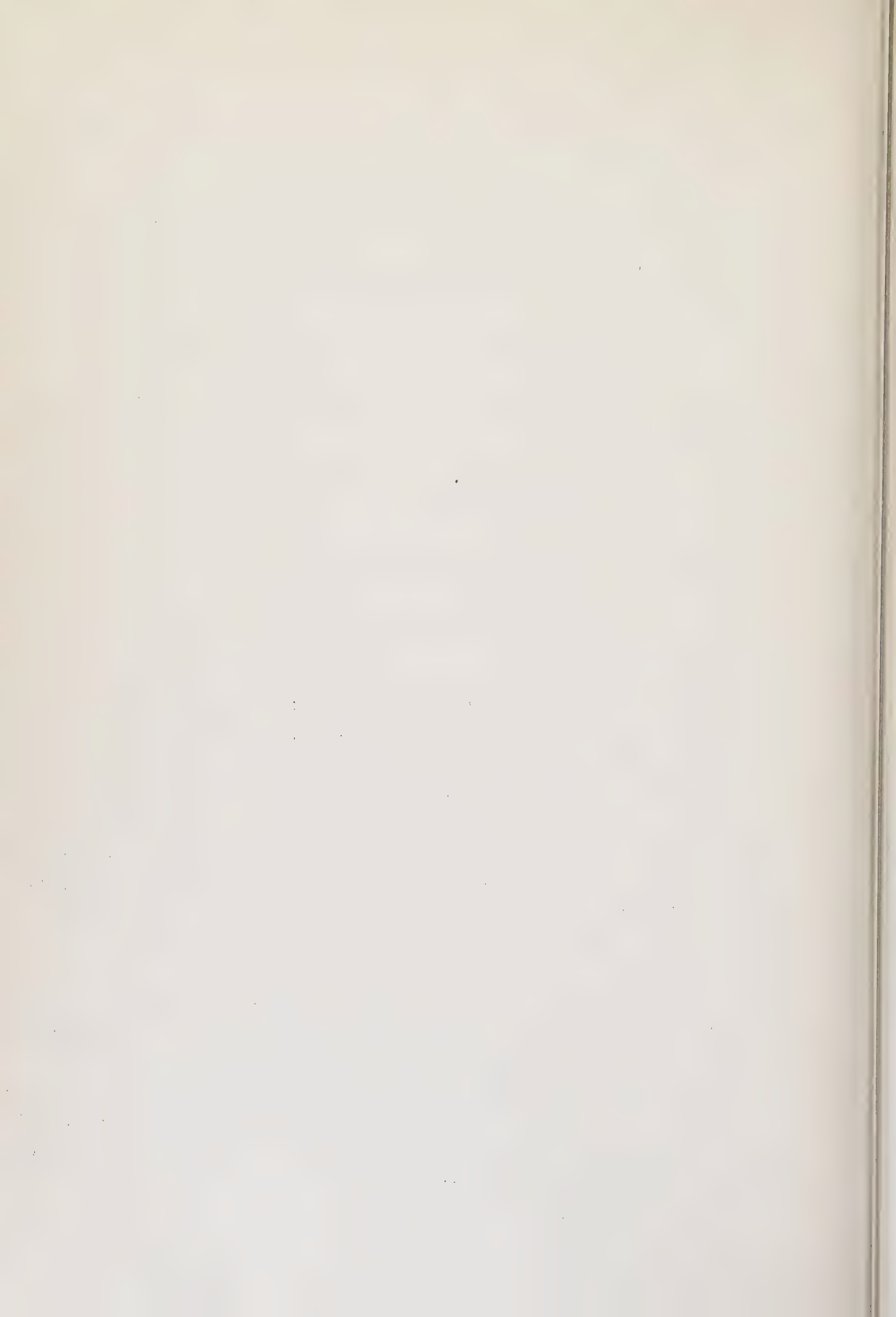
on montre à partir de l'expression (1) que :

$$\pi_{\max} = \frac{10 - R_{10}}{R_{10} - 1}$$

Il apparaît ainsi que l'aire du signal peut être utilisée comme en modulation par effet Stark, pour effectuer des dosages quantitatifs, et ce avec la même précision, puisque la quantité $I^S(E_p = 0)$ n'est autre, à une constante près que l'expression analytique de l'aire du signal qu'on obtiendrait par effet Stark dans la même cellule. Il est clair en particulier que tout ce qui a été dit sur les possibilités de lissage des courbes expérimentales et sur les erreurs relevées (voir paragraphe I-7) reste valable.

Un problème annexe apparaît cependant du fait de l'utilisation d'un résonateur dans le circuit sonde, si on enregistre le signal par variation de la fréquence sonde. En effet, le signal subit une distorsion du fait de la sélectivité en fréquence de la cavité. L'expression (1) ne devient alors utilisable qu'à partir du signal préalablement corrigé par un facteur $G(\omega)$ qui en tient compte. Dans ce cas :

$$I^S(E_p = 0) \frac{\nu_p}{2\nu_s} \frac{\pi}{1+\pi} = I_{\omega_0}^{*D.R}$$



$$\text{ou } I_{\omega_0}^{*D.R} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) G(\omega) d\omega$$

$$\text{ou } G(\omega) = \frac{1}{1 + Q_C^2 \left| \frac{\omega}{\omega_0} - 1 \right|^2}$$

Q_C étant le facteur de résonance en charge
de la cavité.

ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

Les recherches faites sur l'élaboration et la mise en oeuvre du spectromètre à double cavité utilisant une modulation par double résonance nous ont apporté une quantité de résultats, tant au niveau de la technique, que sur le plan des connaissances théoriques relatives au phénomène lui-même.

Nous démontrons pour la première fois que le facteur de couplage des iris d'entrée et de sortie de la cavité sonde affecte énormément la sensibilité du spectrographe, à cause d'un phénomène de saturation apparaissant dans la cavité. Cette constatation entraîne nécessairement :

- que l'appareil soit doté d'un dispositif de couplage variable permettant d'adapter le couplage à chaque fréquence, pour le cas où on envisagerait une version travaillant sur de larges domaines de fréquence.

- que les facteurs de couplage soient parfaitement optimisés dans le cas d'une version travaillant à fréquences pompe et sonde fixes. Cette optimisation sera faite après avoir choisi la valeur des paramètres de l'expérience.

Le niveau de la puissance sonde effectif doit être limité à quelques centaines de microwatts pour éviter cette saturation.

L'étude expérimentale de l'influence du niveau de puissance pompe nécessaire, fait apparaître qu'il y aurait lieu de disposer d'une puissance supérieure à celle que nous avons actuellement, pour améliorer l'efficacité de la modulation, et atteindre l'optimum que prévoit la théorie, au moins pour les molécules les plus polaires.

L'influence de la température a été discutée. L'effet doit être aussi important que pour le cas de la modulation Stark et il faut prévoir que la température des cellules "double résonance" puisse être abaissée.

L'évaluation du signal avec la pression dépend étroitement du niveau de puissance pompe utilisé. Nous avons observé des maxima de signal, avec 3 watts de puissance en pompe, pour des pressions comprises entre 80 et 150mT suivant les corps étudiés, ces conditions de fonctionnement diffèrent significativement des conditions habituellement recommandées en spectroscopie à modulation par effet Stark. Ce résultat nous invite à supposer qu'en double résonance l'élargissement des signaux liés aux chocs moléculaires est moins important que celui que l'on observe en spectroscopie Stark. Ce point demande à être confirmé par la théorie.

Nous devons signaler la présence de fuites électromagnétiques, qui se traduisent par un signal parasite apparaissant au niveau du détecteur sonde pour des niveaux de puissance pompe importants. Le défaut semble avoir pour origine l'amplificateur T.O.P. dont on sait que le signal de sortie présente de nombreuses fréquences parasites (harmoniques, fréquences d'intermodulation, ou autres). Nous avons noté que la gêne diminue lorsque l'on réduit le diamètre de l'iris de sortie et qu'on insère un filtre micro-onde à la sortie du T.O.P. La disposition relative des deux Fabry-Perot dans l'expérience actuelle est de ce point de vue critiquable, dans la mesure où le miroir plan du résonateur sonde est presque tangent au faisceau électromagnétique du résonateur pompe. Bien que le facteur de surtension de la cavité pompe soit suffisamment important pour qu'on puisse considérer que les pertes par radiation à la fréquence pompe sont négligeables, il y aurait lieu d'éloigner le miroir sonde du faisceau.

En ce qui concerne l'aspect quantitatif et la précision des dosages, le spectromètre à double cavité est tout à fait utilisable puisque l'aire du signal corrigé de l'effet de sélectivité de la cavité sonde est proportionnel au nombre de molécules présentes dans le mélange et participant à l'absorption, et que l'aire du signal peut être mesurée avec une bonne précision.

La sensibilité du spectrographe a été évaluée dans sa disposition actuelle. Elle est d'un ordre de grandeur supérieur à celle du spectrographe à modulation par effet Stark utilisé pour la première partie de cette étude, cet avantage étant en partie détruit pour le cas des Butènes par l'impossibilité de faire varier la température de la cellule double résonance dans l'état actuel du montage.

La sensibilité de l'appareil double résonance doit cependant pouvoir être améliorée d'une façon considérable lorsque les fuites électromagnétiques seront supprimées, ce qui permettra, soit d'utiliser un niveau de puissance plus important, soit d'adopter la configuration de couplage de la cavité sonde à sa valeur optimale :

- puissance dans la cavité inférieure à 500 μ W
- une valeur du coefficient de surtension en charge maximale
- une puissance parvenant au détecteur, voisine de 50 μ W

1. The first part of the report is a general
introduction to the subject of the study.
2. The second part is a description of the
method used in the study.
3. The third part is a description of the
results of the study.
4. The fourth part is a discussion of the
results of the study.

5. The fifth part is a conclusion of the
study.
6. The sixth part is a list of references.
7. The seventh part is a list of figures.
8. The eighth part is a list of tables.
9. The ninth part is a list of appendices.
10. The tenth part is a list of footnotes.

11. The eleventh part is a list of
acknowledgments.
12. The twelfth part is a list of
dedications.
13. The thirteenth part is a list of
prefaces.
14. The fourteenth part is a list of
forewords.

15. The fifteenth part is a list of
introductions.
16. The sixteenth part is a list of
conclusions.
17. The seventeenth part is a list of
summaries.

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons évalué expérimentalement les possibilités analytiques de la spectroscopie microonde en prenant pour exemple l'utilisation de deux spectrographes différant l'un de l'autre tant par le type de modulation que par la configuration des cellules.

Si on excepte le cas de quelques molécules dont le spectre d'absorption est particulièrement intense (NH_3 , SO_2 , $\text{CH}_3\text{OH}...$), il apparaît que la spectroscopie microonde est une technique d'analyse des gaz moins sensible que les techniques usuelles comme la spectroscopie de masse ou la chromatographie en phase gazeuse.

Préconcentrer les produits avant analyse devrait concourir à atténuer l'handicap puisque cette situation résulte en partie de ce que l'analyse microonde a lieu sous faible pression totale et porte ainsi sur de très faibles quantités de produit. Si on ajoute à ce désavantage, qu'elle est une technique relativement coûteuse, on est conduit à interdire toute utilisation banale pour la réserver à des cas précis, voire exceptionnels.

En fait, la spectroscopie microonde sera réellement compétitive chaque fois que l'on exige de disposer d'une méthode hautement sélective.

Nous mentionnons de plus qu'elle constitue une méthode fondamentale d'analyse des molécules marquées isotopiques. L'originalité de pouvoir distinguer les positions des sites marqués représente un potentiel d'application suffisant pour justifier à nos yeux le développement de la technique et assurer son avenir.

THE HISTORY OF THE

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

... of the ...
... of the ...
... of the ...

En ce qui concerne les avantages respectifs des deux spectrographes que nous avons étudiés, nous proposons que la spectroscopie double résonance soit réservée à la détection d'un composé unique, car il semble difficile (au moins actuellement) de faire varier les conditions expérimentales et notamment les fréquences des sources sonde et pompe dans un large domaine, sans affecter la reproductibilité des expériences et des résultats.

Le spectrographe à modulation par effet Stark est plus simple. On peut envisager son utilisation de façon plus universelle. Nous signalons les avantages que présente la possibilité de faire varier la température de la cellule et ceux qu'apporte un générateur Stark du genre de celui que nous avons mis au point.

Notre travail établit enfin que la spectrographie double résonance peut être dix fois plus sensible que la spectrographie Stark et qu'il y a lieu d'espérer un gain encore plus important quand les améliorations que nous suggérons pourront être mises en oeuvre.

BIBLIOGRAPHIE

Références citées.

- R.H. HUGHES, Ann.NY. Acad.Sci., 55, p.870, (1952)
- D.R. LIDE, Advances in Analytical Chem. and Instr., p.235/277, (1965)
- D.R. MILLEN, Chem. in Britain, 4, p.202, (1968)
- S. KONDO, E. HIROTA, Y. MORINO, J.Mol.Spectr., 28, p.471, (1968)
- S. KONDO, Y. SAKURAI, E. HIROTA, Y. MORINO,
J.Mol.Spectr., 34, p.231, (1970)
- R. KARPLUS, J. SCHWINGER, Phys.Rev., 73, p.1020, (1948)
- J.H. Van VLECK, V.F. WEISKOPF, Rev.Mol.Phys., 17, p.227
- P.C. CROSS, R.M. HAINER, C.W. KING, J.Chem.Phys., 12, p.210, (1944)
- W. GORDY and coll., Microwave Spectroscopy, John Wiley (1953)
- J. HOEFT, F.J. LOVAS, E. TIEMANN, T. TÖRING,
Zeit.Angew.Phys., 31b, p.865, (1971)
- R.H. JOHNSON, M.W.P. STRANBERG, Phys.Rev., 86, p.811, (1952)
- R.H. HUGHES, *déjà cité*
- C.H. TOWNES, F.R. MERITT, Phys. Rev., 72, p.1266, (1947)
- H.W. HARRINGTON, J.Chem.Phys., 49, p.3033, (1968)
- H. ROSENBROCK, Computer J., 3, p. 175, (1960)
- D.S. OLSON, C.O. BRITT, V. PRAKASH, J.E. BOGGS,
J.Phys.B. Atom.Mol.Phys., 6, p.206, (196
- H.J. LIEBE, M.C. THOMSON, T.A. DILLON,
J.Quant.Spectr.Rad.Trans., 2, p.31, (1969)
- S.R. BROWN, R.A. CRESWELL, R.H. SCHWENDEMAN, IIIe European Microwave
Spectros.Confer., Venise (1974)
- L. PFEIFFER, C.P. LICHTENWALLNER, Rev.Sci.Instr., 6, p.45, (1974)
- J.P. SARTEAUX, Thèse Nancy (1972)
- G. ROUSSY, J.J. MASINI, J.P. SARTEAUX, Brevet n° 75-19958 du 25.6.1975
- A. JAVAN, Phys.Review , 107, n° 6, (1957)
- R.G. STRAUCH, R.E. CUPP, J.J. GALLAGHER, "Ouasi optical technics in
millimeter spectroscopy", The Martin Company
- J.P. FRENCH, T.E. ARNOLD, The Review of Scient.Instrum., 38, p.1604
(1967)
- C.G. MONTGOMERY, Technique of Microwave Measurements, Mc Graw Hill
(1947)
- J.C. SLATER, Microwave Electronics, Von Nöstrand Company, p.133 (1950)

- A. NARASIMHA, R.F. CURL, J. of Chem. Phys., 46, p. 4176, (1967)
- G.W. FLYNN, J. of Mol. Spectr., 43, p. 353, (1972)
- R.J. VOLPICELLI, O.L. STIEFVATER, G.W. FLYNN, Contrat N.A.S.A.
6308
- J. GOULON, J. BRONDEAU, J.P. SARTEAUX, G. ROUSSY, Rev. Phys.
Appl., 8, p. 165, (1973)
- G. ROUSSY, J. GOULON, J. DEMAISON, Onde Electrique, 50, p. 340
(1970)
- J.P. SARTEAUX, G. ROUSSY, J. DEMAISON, Onde Electrique, 51,
n°10, p. 874/876, (1971)
- M. LEDOUX, F. GAULT, J.J. MASINI, G. ROUSSY, J. of Chem. Soc.,
Chem. Comm., n°5, p.153/154, (1975)
- J. CUTHBERT, E.J. DENNEY, Application of microwave spectroscopy to Chemical analysis molecular spectroscopy, Institute of Petroleum, London, p. 243/255, (1971)
- A. FARKAS, L. FARKAS, J. Am. Chem. Soc., 30, 1164, (1934)
- J. TURKEVITCH, F. BONNET, D.O. SCHISLER, A.P. IRSA, Discus.
Faraday Soc., 8, 352, (1950)
- C. KEMBALL, J. Chem. Soc., 735, (1956)
- T.I. TAYLOR, V.H. DIBELER, J. Phys. Chem., 55, 1036, (1951)
- R. TOUROUDE, Thèse Strasbourg, (1973)
- J. HORUITI, M. POLANYI, Trans. Faraday. Soc., 30, 1164, (1934)
- J.J. ROONEY, G. WEBB, J. Cat., 4, 602, (1965)
- G. HILAIRE, F.G. GAULT, J. Cat., 20, 267, (1971)
- M. LEDOUX, Thèse de spécialité, Strasbourg (1973)
- F.G. GAULT, C. KEMBALL, Trans. Faraday Soc., 57, 1781, (1961)
- R.C. WOODS III, A.M. RONN, E.B. WILSON Jr., The rev. of scient.
Instr., 37, 1966, 933/977
- M.C. LEE, W.F. WHITE, The rev. of Scient. Instr. 43, n° 4, (1972)

NOM DE L'ETUDIANT : MASINI Jean Jacques

NATURE DE LA THESE : DOCTEUR INGENIEUR

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 10 Septembre 1975

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

